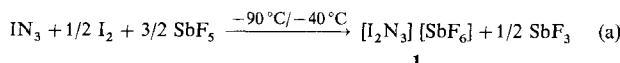


Azidoiodoiod(1+)-hexafluoroantimonat: das erste binäre Stickstoff-Iod-Kation**

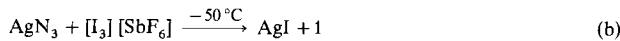
Von Inis C. Tornieporth-Oetting, Peter Buzek,
Paul von Ragué Schleyer* und Thomas M. Klapötke*

Bis heute sind nur zwei binäre Iod-Stickstoff-Neutralverbindungen beschrieben worden, die aufgrund der sehr labilen I-N-Bindung^[1] und der damit verbundenen thermodynamischen Instabilität beide explosiv sind: NI_3 ^[2] (oder $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ ^[3]) und IN_3 ^[4]. Von uns durchgeführte Versuche zur Synthese eines dem $[\text{NCl}_4]^+ \cdot \text{I}^-$ analogen $[\text{NI}_4]^+$ -Ions waren bislang erfolglos^[2]. Wir berichten hier, ausgehend von Iodazid, über die Herstellung und Charakterisierung des ersten binären Iod-Stickstoff-Kations.

Die Reaktion von frisch aus Silberazid und Iod in CFCl_3 (R-11) hergestelltem Iodazid mit I_2/SbF_5 (intermediäre Bildung von „ $[\text{I}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ “, vgl. Lit.^[6]), führt gemäß Gleichung (a) zur Bildung eines $[\text{I}_2\text{N}_3]^+$ -Salzes.



Nach Abpumpen von CFCl_3 bei -50°C und Lösen des Produktgemisches in SO_2 (-50°C) kann 1 von in SO_2 unlöslichem SbF_3 (nachgewiesen durch MS, IR-Spektroskopie) abgetrennt werden. Einfacher zugänglich ist das sowohl im Feststoff als auch in Lösung tief-karmirrote 1 durch Umsetzung von frischem AgN_3 mit $[\text{I}_3][\text{SbF}_6]$ entsprechend Gleichung (b) in flüssigem SO_2 , da hier der Schritt des Trockenpumpens (hohe Explosionsgefahr) entfällt.



Wird 1 gemäß Gleichung (b) hergestellt, braucht lediglich das ausgefallene AgI (analytisch nachgewiesen) durch eine Tieftemperaturfiltration abgetrennt werden, und die verbleibende SO_2 -Lösung kann direkt zur Raman-spektroskopischen Charakterisierung eingesetzt werden^[7]. Das Raman-Spektrum von 1 (Abb. 1) zeigt neben den Banden des Lösungsmittels SO_2 und denen des $[\text{SbF}_6]^-$ -Ions nur solche, die eindeutig dem $[\text{I}_2\text{N}_3]^+$ -Ion zugeordnet werden können^[7].

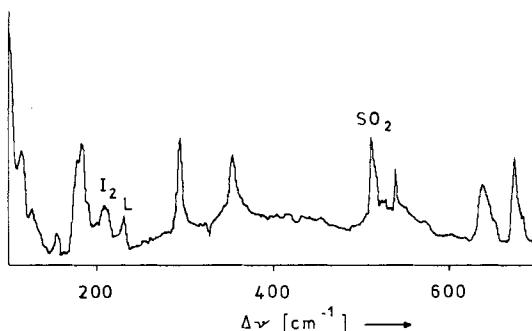


Abb. 1. Raman-Spektrum von 1 in SO_2 -Lösung im Bereich von 100–700 cm^{-1} (647.09 nm, 20 mW, -50°C , 3 scans, 1s/p, 1s Integrationszeit) L: Laserpeak.

[*] 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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL/636/2-1), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“) gefördert.

Hierbei ist auffällig, daß die I-I-Streckschwingung in 1 (182 cm^{-1}) im Vergleich zu der in Iod_2 (215 cm^{-1}) zu niedriger Wellenzahl hin verschoben, während die N-I-Steckschwingung in 1 (355 cm^{-1}) gegenüber der in IN_3 (338 cm^{-1}) bei höherer Wellenzahl zu beobachten ist (Tabelle 1). Die Lage der N-I-Schwingungsbande von 1 stimmt bei einem zu 2.72 Å berechneten Bindungsabstand somit auch gut mit dem empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen I-I-Bindungslänge und Wellenzahl der I-I-Schwingung überein (Tabelle 1). Ebenso ist die berechnete kürzere N-I-Bin-

Tabelle 1. I-I- und N-I-Bindungslängen d und -Schwingungsfrequenzen v [17].

	$v(\text{I}-\text{I}) [\text{cm}^{-1}]$	$d(\text{I}-\text{I}) [\text{\AA}]$	$v(\text{N}-\text{I}) [\text{cm}^{-1}]$	$d(\text{N}-\text{I}) [\text{\AA}]$
	ber. [a]	exp.	ber. [c]	exp.
$[\text{I}_2]^+$	237	235 [6]	2.56 [6]	2.65
I_2	208	215 [6]	2.66 [6]	2.73
$[\text{I}_3]^-$	113	114 [9]	2.90 [10]	2.99
IN_3			338 [4]	2.13 [b]
$[\text{I}_2\text{N}_3]^+$	188	182	2.72 [b]	355
				2.07 [b]

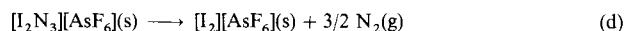
[a] Abgeschätzt nach: $v[\text{cm}^{-1}] = -1170.8 + 1356.0d [\text{\AA}] - 314.9d^2 [\text{\AA}^2]$ [8].

[b] MP2-optimiert. [c] MP2/Basis.

dungslänge in 1 (2.07 Å) im Vergleich zu IN_3 (2.13 Å) mit den schwingungsspektroskopischen Daten gut in Einklang (Tabelle 1). Auf der Basis eines einfachen Born-Haber-Cyclus (vgl. Lit.^[2, 6]) haben wir – aufgrund der besseren Zugänglichkeit der Daten – für das thermodynamisch vergleichbar stabile $[\text{I}_2\text{N}_3][\text{AsF}_6]$ ^[6] die Reaktionsenthalpie einer gemäß Gleichung (c) geführten Reaktion grob zu $\Delta H^\circ(c) =$



$-20 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt^[17]. Mit $\Delta H_f^\circ(\text{IN}_3) = +90.2^{[11]}$ und $\Delta H_f^\circ(\text{AsF}_5) = -295.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[6] ergibt sich somit für $[\text{I}_2\text{N}_3][\text{AsF}_6]$ eine Standardbildungswärme von $\Delta H_f^\circ([\text{I}_2\text{N}_3][\text{AsF}_6]) = -275 \text{ kcal mol}^{-1}$. Allerdings ist die Zersetzung gemäß Gleichung (d) mit $\Delta H^\circ(d) =$



$-97 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[6] stark begünstigt (darüber hinaus dimerisiert $[\text{I}_2]^+$ exotherm zu $[\text{I}_4]^{2+}$ ^[6]) und sowohl N_2 (Gasentladung) als auch $[\text{I}_2]^+$ (bzw. $[\text{I}_4]^{2+}$) wurden als Zersetzungspprodukte von 1 in Lösung oberhalb von -10°C beobachtet ($[\text{I}_2]^+$ tritt ebenfalls als Zersetzungspunkt bei -50°C auf, wenn die Laserleistung bei der Raman-Spektroskopie 25 mW übersteigt). Die gezielte langsame Zersetzung einer gemäß Gleichung (b) hergestellten Probe von 1 lieferte (nach Abtrennung von AgI , Ausbeute größer 90%) $[\text{I}_4][\text{SbF}_6]_2$ in ca. 90% Ausbeute (Reststickstoffgehalt ca. 0.4–0.5%; vgl. 1, ber. 7.9%) [Gl.(e)].



Denkbar wäre auch gewesen, daß die Umsetzung von IN_3 mit „ I^+ “ [Gl.(a)] ein dem Kation in 1 isomeres Teilchen ergeben hätte. Da die intensive asymmetrische N_3 -Schwingung ($v_{as} = 2067 \text{ cm}^{-1}$)^[7] im Raman-Spektrum die lineare Anordnung der beiden Jodatome an die N_3 -Einheit unwahrscheinlich erscheinen ließ^[14], haben wir für das Kation in 1 eine Struktur mit abgewinkelten I_2 -Einheit und eine weitere mit C_{2v} -Symmetrie auf der Basis von ab-initio-MO-Rechnungen berechnet (Abb. 2). Die Rechnungen wurden mit dem Programm paket Gaussian 90 unter Verwendung des 6-31+G*-Standardbasissatzes für Stickstoff durchge-

führt^[15a, b]. Für Iod wurde ein quasirelativistisches Pseudopotential^[16a] und ein [5s5p1d]/(3s3p1d)(DZ + P)-Basissatz verwendet^[16b]. Die Geometrien wurden unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation nach Møller-Plesset 2. Ordnung (MP(FU)) voll optimiert. In Übereinstimmung mit den experimentellen spektroskopischen Befunden zeigt auch die ab-initio-Rechnung, daß die von uns vorgeschlagene nicht-planare kettenförmige Struktur des $[I_2N_3]^+$ -Ions um ca. 1 kcal mol⁻¹ gegenüber der (nicht beobachteten) C_{2v} -Struktur begünstigt ist.

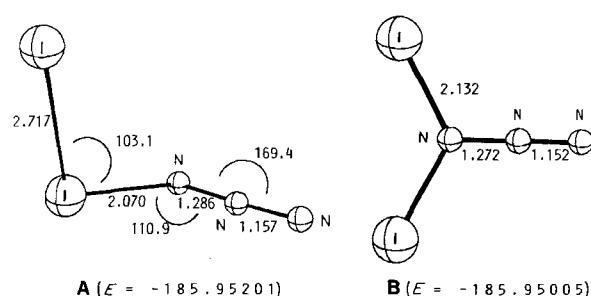


Abb. 2. MP2-optimierte Strukturen für das $[I_2N_3]^+$ -Ion, Basissätze siehe Text; (Bindungswinkel [°], Abstände [Å], Energien [Hartree]) [17]: A: nicht planare, kettenförmige Struktur des Kations in 1, B: energetisch nächstgünstigere C_{2v} -Struktur.

In einer ausführlichen Arbeit werden wir in Kürze über ab-initio-Berechnungen von IN_3 und weiteren energetisch ungünstigeren, terminal koordinierten und cyclischen $[I_2N_3]^+$ -Ionen sowie über eine verbesserte präparative Methode zur Herstellung von IN_3 im g-Maßstab berichten.

Experimentelles

Zu einer Suspension von frisch hergestelltem, mit Ethanol und Ether gewaschenem und im Vakuum getrocknetem AgN_3 (0.12 g, 0.80 mmol) in 2 mL SO_2 wird bei $-70^{\circ}C$ eine Lösung von $[I_3][SbF_6]$ (0.50 g, 0.81 mmol) in 5 mL SO_2 gegeben. Nach 3 h Umschwenken bei $-50^{\circ}C$ wird unter ständiger Aufrechterhaltung der Kühlung von ausgefallenem AgI dekanternd abfiltriert^[17, 18]. **Achtung:** Die Explosivität steigt von AgN_3 über IN_3 zu 1 stark an! 1 zeigt in Substanz auch unterhalb von $-20^{\circ}C$ häufig explosionsartige Zersetzung.

Eingegangen am 9. Mai 1992 [Z 5332]

CAS-Registry-Nummern:

AgN_3 , 13863-88-2; $[I_3][SbF_6]$, 117818-72-1; $[I_2N_3][SbF_6]$, 143007-78-7; $[I_4][SbF_6]_2$, 117041-30-2.

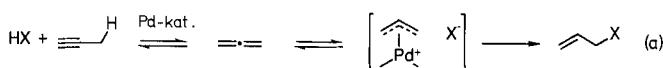
- [1] R. H. Davies, A. Finch, P. N. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1461.
- [2] I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 677.
- [3] H. Hartl, H. Bärnighausen, J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 375, 225.
- [4] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 553.
- [5] R. Minkwitz, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 181.
- [6] N. Burford, J. Passmore, J. C. P. Sanders in *From Atoms to Polymers* (Hrsg.: J. F. Lieberman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1989**, S.53.
- [7] Raman (1 in SO_2 -Lösung; 647.09 nm, 20 mW, $-50^{\circ}C$); $\Delta\nu/cm^{-1}$ (Intensität) Zuordnung vgl. Lit. [4]: 182 (10), $\nu(I-I)$: 295 (8), $\nu_5(SbF_6^-)$: 355 (6), $\nu(N-I)$: 540 (3), $\nu(N_3^-)$: 638 (5), $\delta(N_3^-)$: 675 (8), $\nu_1(SbF_6^-)$: 1286 (7), $\nu_8(N_3^-)$: 2067 (8), $\nu_6(N_3^-)$: Eine dem Edukt $[I_3][SbF_6]$ zuzuordnende Bande (238 cm^{-1} [6]) konnte nicht beobachtet werden.
- [8] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, unveröffentlicht.
- [9] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1986**.
- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, **1984**.
- [11] Abgeschätzt aus $\Delta H_f^\circ(N_3, g) = +105\text{ kcal mol}^{-1}$ [12] und $\Delta H_f^\circ(I, g) = +25.56\text{ kcal mol}^{-1}$ [13].

- [12] K. Jones in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. C. Bailar, J. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, **1973**, S. 276.
- [13] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1982**, Anhang.
- [14] D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 869.
- [15] a) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. P. Stewart, S. Topiol, A. Pople: *Gaussian 90, Revision F*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1990**; b) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [16] a) P. Schwertfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 1762; b) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 607.
- [17] Da international üblich, wurden die folgenden Nicht-SI-Einheiten verwendet: $1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ m}$; $1\text{ cal} = 4.18\text{ J}$; $1\text{ Hartree} = 27.2\text{ eV} = 627.4\text{ kcal mol}^{-1}$.
- [18] Durchgeführte Versuche zur Aufnahme eines ^{14}N -NMR-Spektrums an einer SO_2 -Lösung von $[I_2N_3][SbF_6]$ waren erfolglos (vgl. Lit. [2]). Allerdings waren wir auch bisher nicht in der Lage, eine günstige Synthese für AgN_3 , ausgehend von handelsüblichem $^{15}NH_4Cl$, durchzuführen.

Intermolekulare Additionen und Cycloisomerisierungen durch eine Pd-katalysierte Sequenz aus intramolekularer Redoxreaktion und Addition**

Von Barry M. Trost*, Walter Brieden und Karl H. Beringhaus

Oxidationsstufen in einem Molekül können durch intramolekulare Wasserstoffverschiebungen^[1, 2] verändert werden. Dadurch lassen sich wichtige Reduktions-Oxidations-Sequenzen in einer Synthese sehr effizient durchführen. Obendrein sind solche Synthesen auch auf atomarer Ebene äußerst ökonomisch („atomökonomische Synthesen“^[4]). Diese intramolekularen Wasserstoffverschiebungen können zu abfangbaren reaktiven Zwischenstufen führen, die schließlich einfache Additionsreaktionen eingehen^[3]. Wir beschäftigen uns damit, durch atomökonomische Synthesen die Zahl der nur intermediär an einer Reaktionssequenz beteiligten Atome zu minimieren^[4] und Makrocyclen durch Cycloisomerisierungen herzustellen^[4, 5]. Frühere Ergebnisse deuteten an, daß Alkine mit einem Hydridopalladium-Komplex zu Allenen isomerisieren können^[2a]. Würden diese Allenen ebenfalls mit dem Pd-Komplex zu einem π -Allylpalladium-Komplex reagieren^[6], wären Additionsreaktionen am Allylliganden möglich [Gl. (a)]. Die Gesamtreaktion ent-



spräche somit einer Sequenz aus intramolekularen Redoxreaktionen und Additionen. Wir berichten hier über eine solche Reaktionssequenz, bei der Propargylacetate in neuartige allylische, geminale Diacetatverbindungen überführt werden^[7].

Die ersten Untersuchungen wurden mit Propargylacetat **1a** durchgeführt, das mit 2.5 Mol-% Tris(dibenzylidenacet-

* Prof. Dr. B. M. Trost, W. Brieden, K. H. Beringhaus
Department of Chemistry
Stanford University
Stanford, CA 94305-5080 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und vom General Medical Sciences Institute der National Institutes of Health (NIH) sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Stipendien für W. B. und K. H. B.) gefördert. Die Massenspektren wurden an der University of California in San Francisco aufgenommen, die durch die Division of Resources des NIH gefördert wird.