

Kovalente anorganische Azide

Inis C. Tornieporth-Oetting* und Thomas M. Klapötke*

Die Chemie der kovalenten anorganischen Azide geht auf die Synthese wäßriger HN_3 -Lösungen durch Tony Curtis im Jahr 1890 zurück. Wenig später, 1900, konnte bereits Iodazid IN_3 als erstes Glied der heute vollständigen Reihe der Halogenazide hergestellt werden. Obwohl es gelungen ist, neben HN_3 und dem stabilen Salz $\text{H}_2\text{N}_3^+\text{SbF}_6^-$ auch von Elementen der 13. bis 17. Gruppe Azidverbindungen herzustellen, in denen die N_3 -Gruppe als Pseudohalogen fungiert und überwiegend kovalent an das jewei-

lige Nichtmetall gebunden ist, sind bis heute neben einigen organischen Azidverbindungen hauptsächlich HN_3 , H_2N_3^+ und alle Halogenazide strukturell und bezüglich ihrer Bindungsverhältnisse eingehend studiert worden. Tatsächlich gelang es erst in den letzten Jahren durch Kombination von Beugungsmethoden (Röntgen- und Elektronenbeugung) und Mikrowellenspektroskopie mit modernen quantenchemischen Ansätzen wie Ab-initio-SCF- und Dichtefunktional-Rechnungen, die Moleküle-

eigenschaften etlicher, fast immer explosiver Nichtmetallazide besser zu verstehen. Gerade dieses Zusammenspiel von Theorie und Experiment hat die Weiterentwicklung der Azidchemie stark gefördert und der präparativen Synthese bisher nicht existenter Nichtmetallazide reale Chancen eröffnet.

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Azide · Stickstoffverbindungen

1. Einleitung

Kovalente Azide sind seit über hundert Jahren bekannt^[1]. Eine – keinesfalls vollständige – Übersicht über ausgewählte Hauptgruppenazide, in denen sich die N_3 -Gruppe als Pseudohalogen verhält und überwiegend kovalent an das betreffende Nichtmetall gebunden ist, findet sich in Tabelle 1. Allerdings konnten bis heute nur sehr wenige dieser Verbindungen auch strukturell eindeutig charakterisiert werden. Hierzu zählen: HN_3 ^[2], H_2N_3^+ ^[3], CF_3N_3 ^[4], $\text{Te}(\text{N}_3)_3^+$ ^[5], XN_3 ($\text{X} = \text{F}$ ^[6], Cl ^[7], Br ^[8], I ^[9, 10]) und $\text{I}(\text{N}_3)_2$ ^[11]. Man kann das N_3 -Fragment als Pseudohalogenen betrachten (vgl. die absoluten Elektronegativitäten nach Mulliken: Cl 8.3, Br 7.5, N_3 7.7 eV)^[7b, 12], mit HN_3 und XN_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) als seinen einfachsten Verbindungen. Trotz dieser Einfachheit sind die binären Azide wegen ihrer extremen Explosivität und zum Teil beachtlichen Toxizität sicherlich eine besondere Herausforderung für den Experimentalchemiker^[13]. Wir möchten daher im folgenden exemplarisch anhand der zum überwiegenden Teil erst in den letzten fünf Jahren strukturell gesicherten kovalenten Wasserstoff- und Halogenazide das Zusammenspiel von experimenteller, präparativer, strukturanalytischer und theoretischer Chemie betrachten^[14, 15]. Ausgehend

davon werden wir die Struktur- und Bindungsverhältnisse in den mit den Halogenaziden verwandten Spezies I_2N_3^{+} ^[16], $\text{I}(\text{N}_3)_2^+$ ^[17], ONN_3 ^[18] und O_2NN_3 ^[19] diskutieren und Perspektiven für die künftige präparativ orientierte Chemie aufzeigen.

2. Synthese und spektroskopische Eigenschaften

2.1. Synthese

Kovalente Azide sind, besonders in reiner Form, meist hochexplosiv. Beim Arbeiten im präparativen Maßstab müssen daher Sicherheitsvorkehrungen wie das Tragen von Gesichtsschilde, Lederschutzkleidung, Handschuhen und Ohrenschutz und nicht zuletzt die Reduzierung der Versuche auf „kleine Ansätze“ unbedingt beachtet werden. Beispielsweise führt der explosionsartige Zerfall von weniger als einem Gramm Bromazid in einem Glaskolben, der sich in einem metallummantelten Glas-Dewar-Gefäß befindet, zur vollständigen Pulverisierung des Glases und zum Zerreissen des Metallmantels^[10, 30]. Alle Halogenazide sind außerordentlich brisant. Besonders Chlorazid und Bromazid reagieren sehr empfindlich auf geringe Druckschwankungen: Sie explodieren schon bei $\Delta p \geq 0.05$ Torr^[8]. Die Detonationscharakteristika einiger Halogenazide und die des Nitrosylazids N_4O sind ebenfalls diskutiert worden (Tabelle 2)^[19]. Wahr sind diese Verbindungen potentiell bessere Explosivstoffe als das als Initialsprengstoff verwendete Bleiazid (siehe Tabelle 2), jedoch sind sie bei weitem nicht genügend kinetisch stabilisiert, um als Detonatoren Anwendung zu finden^[31–33].

[*] Dr. I. C. Tornieporth-Oetting

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/31426468

Prof. Dr. T. M. Klapötke
Chemistry Department, University of Glasgow
GB-Glasgow G12 8QQ (Großbritannien)
Telefax: Int. +41/330-4888

Tabelle 1. Ausgewählte kovalente Nichtmetallazide und -azid-Ionen (die mit einem Stern gekennzeichneten Verbindungen konnten strukturell charakterisiert werden).

1. Gruppe	13. Gruppe [1]	14. Gruppe [1, 13]		15. Gruppe [1]		16. Gruppe	17. Gruppe [10, 14, 16, 17]
HN_3^* [2] H_2N_3^+* [3]	$\text{B}(\text{N}_3)_3$ $\text{B}(\text{N}_3)_4^-$ Ph_2BN_3 $\text{Ga}(\text{N}_3)_3$	CF_3N_3^* [4a] $\text{FC}(\text{O})\text{N}_3^*[4b]$ $\text{C}(\text{N}_3)_3$ $\text{N}(\text{CN}_3)_3^*$ $(\text{N}_3\text{CN})_3^*$ $\text{OC}(\text{N}_3)_2$ [1d–g, 13] $(\text{CNN}_3)_2$ RN_3 [a]*	H_3SiN_3^* $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ Me_3SiN_3 O_2NN_3 [19] [c] $\text{PhSi}(\text{N}_3)_3$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}_3$ $(\text{FSO}_2)_2\text{NN}_3$ [20c] $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ R_3SN_3 [b]	Me_2NN_3 [20a, b] ONN_3 [18] [c] $\text{O}_2\text{P}(\text{N}_3)_2^-$ [25] $\text{PX}_{3-n}(\text{N}_3)_n$ $[\text{PN}(\text{N}_3)_2]_3$ [22] $\text{PCl}_{6-n}(\text{N}_3)_n^-$ $(\text{CF}_3)_2\text{PN}_3$ $\text{P}(\text{N}_3)_3$ [23] $\text{P}(\text{N}_3)_4^+$ [23]	$\text{P}(\text{N}_3)_5$ [24] $\text{OP}(\text{N}_3)_3$ [24, 25] $\text{O}_2\text{P}(\text{N}_3)_2^-$ [25] R_2AsN_3 [d], [27a] $\text{PCl}_{6-n}(\text{N}_3)_n^-$ $n=1-6$ [26] $\text{As}(\text{N}_3)_4^+$ [e] [28]	$\text{Me}_3\text{P}(\text{N}_3)_4^+$ [23] $\text{Me}_2\text{P}(\text{N}_3)_2^+$ [23] $\text{MeP}(\text{N}_3)_3^+$ [23] $\text{CF}_3\text{As}(\text{N}_3)_2$ [27b] $\text{As}(\text{N}_3)_4^+$ [e] [28]	$\text{SO}_2(\text{N}_3)_2$ [1] MeSO_2N_3 [1] $\text{Te}(\text{N}_3)_4^+*$ [5] BrN_3^* IN_3^* I_2N_3^+ $\text{I}(\text{N}_3)_2^+$ $\text{I}(\text{N}_3)_2^-*$

[a] R = Me, Et, iPr, tBu, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, NCCH_2 , F_2CH , CF_3 . [b] R' = nBu, 2,4,6-(NO₂)₃C₆H₂. [c] Vgl. auch Lit. [29]. [d] R = Me, Et, Ph. [e] AsF₆⁻ als Gegenion.

Tabelle 2. Detonationscharakteristika von IN₃, BrN₃, N₄O und Pb(N₃)₂ [10].

	IN ₃ (s)	BrN ₃ (l)	N ₄ O (g)	Pb(N ₃) ₂ (s)
Explosionswärme [kcal kg ⁻¹]	-571	-805	-1528	-367
Normalgasvolumen [L kg ⁻¹]	265	367	778	308
Detonationstemperatur T_{ex} [K] [a]	6000	6000	4300	6000
Mol Gas pro kg (n)	11.8	16.4	34.7	13.7
spezifische Energie f [mJ kg ⁻¹] b	60	83	177	50
Bleiblockausbuchstung pro 10 g [cm ⁻³]	140	230	>600	110
ΔH_f° [kcal mol ⁻¹]	104 (s)	102 (l)	110 (g)	101 (s)

[a] T_{ex} abgeschätzt für den isochoren Prozeß [33]. [b] $f = nRT_{\text{ex}}$ ($R = 8.478 \times 10^{-4} \text{ mJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; 1 mJ = 1000 kpm = 2.3423 kcal) [33].

Eine der stickstoffreichsten anorganischen Verbindungen ist das in reiner Form isolierbare Phosphornitrilazid $[\text{PN}(\text{N}_3)_2]_3$ (vgl. Tabelle 1)^[22].

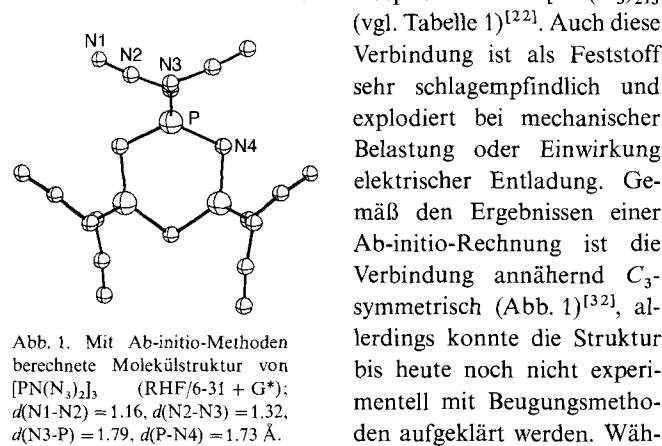


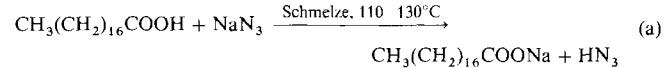
Abb. 1. Mit Ab-initio-Methoden berechnete Molekülsstruktur von $[\text{PN}(\text{N}_3)_2]_3$ (RHF/6-31 + G*); d(N1-N2) = 1.16, d(N2-N3) = 1.32, d(N3-P) = 1.79, d(P-N4) = 1.73 Å.

Auch diese Verbindung ist als Feststoff sehr schlagempfindlich und explodiert bei mechanischer Belastung oder Einwirkung elektrischer Entladung. Gemäß den Ergebnissen einer Ab-initio-Rechnung ist die Verbindung annähernd C_3 -symmetrisch (Abb. 1)^[22], allerdings konnte die Struktur bis heute noch nicht experimentell mit Beugungsmethoden aufgeklärt werden. Wäh-

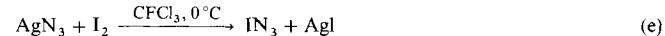
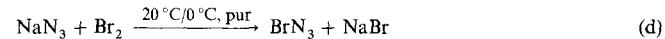
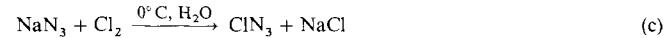
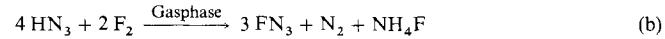
rend das ebenfalls sehr stickstoffreiche Kation $\text{As}(\text{N}_3)_4^+$ in SO_2 -Lösung „stabil“ ist und durch Multikern-NMR-(¹⁴N, ⁷⁵As) und Raman-Spektroskopie charakterisiert werden konnte, ist die Verbindung $[\text{As}(\text{N}_3)_4]\text{AsF}_6$ in der festen Phase hochexplosiv^[28].

Darüber hinaus sind Stickstoffwasserstoffsäure und viele ihrer kovalenten anorganischen (z.B. ClN₃, Me₃SiN₃) und organischen Derivate (z.B. CH₃N₃) sehr toxisch. HN₃ beispielsweise ist ebenso giftig wie Cyanwasserstoff^[1a].

Trotz (oder gerade wegen?) dieser Erschwernisse haben sich bereits frühzeitig mehrere Arbeitsgruppen mit der Synthese von Stickstoffwasserstoffsäure^[34], ihren organischen Derivaten^[13, 35] und den Halogenaziden beschäftigt^[14, 36]. Obwohl sich HN₃ durch das Einwirken von verdünnter Schwefelsäure auf Natriumazid oder aus salpetriger Säure und Hydrazin erhalten lässt, wird es präparativ am besten aus Stearinsäure und Natriumazid bei 100–130 °C in der Schmelze hergestellt [Gl. (a)]^[3].



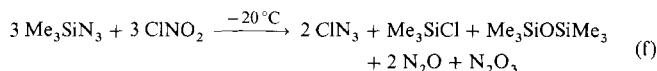
Die Synthese der Halogenazide gelingt am besten entsprechend den Reaktionsgleichungen (b)–(e)^[14]. Einen einfachen Zugang



Inis C. Tornieporth-Oetting wurde am 19. März 1963 in Hamburg geboren. Sie studierte an der Universität Oldenburg und an der Technischen Universität (TU) Berlin, an der sie auch 1992 bei Thomas M. Klapötke promovierte und zur Zeit als Wissenschaftlerin tätig ist. Sie ist Autorin von über vierzig Veröffentlichungen und zwei Buchkapiteln und zusammen mit Klapötke Coautorin eines Lehrbuchs über Nichtmetallchemie. Ihre Forschungsinteressen reichen auf dem Gebiet der Stickstoffchemie von der rein anorganischen Halogenchemie dieses Elements, einschließlich der Fluorchemie, bis zur Koordinationschemie organischer Aminoverbindungen und der Studie biologisch relevanter Aminosäuremodellkomplexe.

Thomas M. Klapötke wurde am 24. Februar 1961 in Göttingen geboren. Er studierte an der Technischen Universität Berlin und promovierte dort 1986 bei Hartmut Köpf. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der University of New Brunswick bei Jack Passmore erfolgte 1990 die Habilitation an der TU Berlin. 1994 erhielt er einen Ruf an die University of Glasgow auf den Ramsay Chair of Chemistry, den er annahm. Er ist Inhaber des Karl-Winnacker-Stipendiums (1994) und erhielt unter anderem den Schering-Preis (1987) sowie den Heinz-Maier-Leibnitz-Preis (1994). Darüber hinaus ist er Autor von mehr als 120 Veröffentlichungen, 6 Buchkapiteln und mit Tornieporth-Oetting Coautor eines Lehrbuchs über Nichtmetallchemie. Seine Forschungsinteressen umfassen die präparative Synthese und bindungstheoretische Beschreibung instabiler Nichtmetallverbindungen auf dem Gebiet der Stickstoff-Halogen- und -Chalkogen-Chemie einschließlich der Chemie des elementaren Flours.

zu Chlorazid im lösungsmittelfreien System konnten wir kürzlich in der Umsetzung von Trimethylsilylazid mit Nitrylchlorid finden [Gl. (f)]. Hierbei konnte nach fraktionierender Kondensation reines, flüssiges ClN_3 isoliert werden^[19].



2.2. ^{14}N -NMR-Spektroskopie

Eine der geeignetsten Methoden zur Charakterisierung der kovalenten Azide in Lösung ist die ^{14}N -NMR-Spektroskopie, die sich allgemein als wertvolles Hilfsmittel zur Studie kleiner, stickstoffhaltiger Moleküle erwiesen hat^[37]. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß sie nicht nur zur Strukturaufklärung in Lösung, sondern auch zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten und thermodynamischen Parametern genutzt werden kann^[38, 39]. Viele kovalent gebundene Azide, wie die Halogenazide XN_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), Phosphor- und Arsenazide und auch Azid-Ionen wie $\text{As}(\text{N}_3)_4^+$, liefern jeweils drei gut aufgelöste ^{14}N -NMR-Signale, die den chemisch nichtäquivalenten Stickstoffatomen zugeordnet wurden^[40–42, 79]. Vermutlich wegen des großen Quadrupolmoments von Stickstoff wurden keine ^{14}N - ^{14}N -Kopplungen beobachtet, was bei einer sehr kleinen, zu ca. 30 Hz abgeschätzten Kopplungskonstanten auch verständlich ist. Durch temperatur- und konzentrationsabhängige ^{14}N -NMR-Untersuchungen konnte ferner gezeigt werden, daß sich sowohl Iodazid, das in der Gasphase monomer, im Kristall aber polymer vorliegt, als auch Alkylarsens(III)-azide, die als reine Flüssigkeiten oligomer sind, in CDCl_3 monomolekular lösen und daß im untersuchten Bereich kein Azid-Austausch zwischen den Iod- bzw. Arsenzentren stattfindet. Abbildung 2 zeigt exem-

3. Stabilität und Thermodynamik

In jüngerer Zeit werden immer öfter quantenmechanisch berechnete Gesamtenergien herangezogen, um aus ihnen die Bindungsenergien und thermodynamischen Stabilitäten kovalenter Azide, die aus offensichtlichen Gründen experimentell nur sehr schwer zugänglich sind, abzuleiten^[18, 43].

Für HN_3 und die Halogenazide wurden die Dissoziationsenergien berechnet und mit geeigneten Korrekturen in die Dissoziationsenthalpien bei Raumtemperatur ΔH [Gl. (g)], $\text{X} = \text{H},$

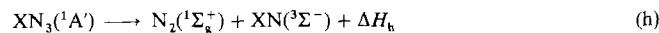


$\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}]$ umgerechnet (Tabelle 3)^[43, 44]. Reaktion (g) erwies sich in allen Fällen als stark endotherm, und im Fall von HN_3

Tabelle 3. Berechnete Reaktionsenthalpien ΔH [kcal mol^{-1}] für die Reaktionen (g), (h) und (i) sowie berechnete Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0 [kcal mol^{-1}] (MP2/6-31G***) [43].

	ΔH_s	ΔH_h	ΔH_i	$\Delta H_f^0(\text{XN}_3)$
HN_3	96.9	14.9	-144.2	72.1
FN_3	57.8	-25.1	-164.4	82.2
ClN_3	48.5	-11.9	-185.6	92.8
BrN_3	46.9	-3.5	-193.2	102.1
IN_3	45.8	6.5	-191.4	103.6

stimmt der berechnete Wert gut mit dem experimentell ermittelten (85 kcal mol^{-1})^[45] überein. Laut Tabelle 3 nimmt die X-N_3 -Bindungsstärke in der Reihe $\text{H} \gg \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ab. Aus diesem Befund darf allerdings nicht auf die Stabilität der Halogenazide geschlossen werden, da der thermische Zerfall von XN_3 ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nicht durch einen X-N_3 -Bindungsbruch, sondern, zumindest in der Gasphase, durch Dissoziation in $\text{XN}(^3\Sigma^-)$ und $\text{N}_2(^1\Sigma^+)$ [Gl. (h)] eingeleitet wird. Der



Zerfall von festem Iodazid ist wesentlich komplizierter und bis heute nicht vollständig verstanden. Obwohl die Gasphasen-Zerfallsreaktion gemäß Gleichung (h) spinverboten ist, haben Pyrolyseexperimente an HN_3 im Temperaturbereich von $285–470^\circ\text{C}$ eindeutig gezeigt, daß es zu HN und N_2 zerfällt^[46]. (Bezüglich der Gasphasenpyrolyse von $\text{NC} – \text{N}_3$ und organischen Aziden siehe Lit.^[13].) Das Auftreten einer Singulett-Triplett-Kopplung beim Zerfall von HN_3 war auch Gegenstand aufwendiger quantenchemischer Rechnungen auf sehr hohem Niveau^[47].

Die berechneten ΔH_h -Werte (Tabelle 3) zeigen für die gasförmigen Halogenazide den Trend, daß FN_3 am instabilsten und IN_3 am stabilsten sein sollte. Dieser Befund stimmt gut mit den experimentellen Beobachtungen überein. Darüber hinaus stimmt die für HN_3 berechnete Dissoziationsenthalpie ΔH_h (Tabelle 3) sehr gut mit den experimentellen Werten von $15.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[48] und $17.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[49] überein. Die Dissoziation gemäß Gleichung (h) ist für FN_3 , ClN_3 und BrN_3 exotherm und für IN_3 schwach endotherm. Da aber, wie die für Gleichung (i) berechneten Reaktionsenthalpien bei Raumtem-

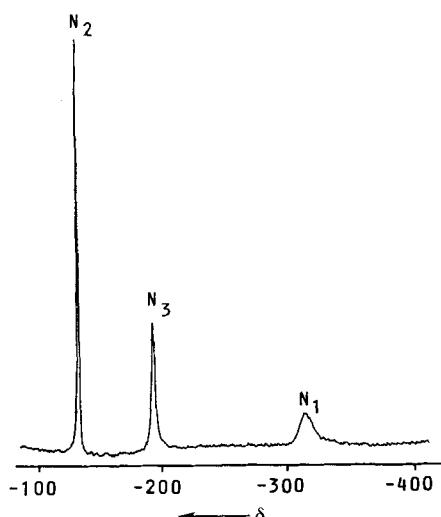


Abb. 2. ^{14}N -NMR-Spektrum von Me_2AsN_3 ($28.904 \text{ MHz}, 1 \text{ mol L}^{-1}$, relativ zu MeNO_2 , 22°C , CDCl_3) [42].

plarisch das ^{14}N -NMR-Spektrum von Me_2AsN_3 , wobei die Signale in Übereinstimmung mit der Numerierung in Abbildung 4 zugeordnet wurden.



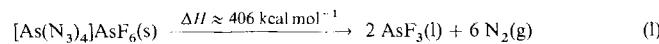
peratur, ΔH_f , zeigen, alle Halogenazide eine große positive Bildungsenthalpie aufweisen (Tabelle 3), können nun sowohl die extreme Instabilität sämtlicher Halogenazide einerseits als auch die geringfügige, aber dennoch deutliche kinetische Stabilität des Iodazids andererseits leicht verstanden werden^[14]. Erst 1990 konnte auch experimentell bestätigt werden, daß die Dissoziationsbarriere (zu XN und N₂) beim Chlorazid größer ist als beim Fluorazid^[50].

Die thermodynamische Stabilität der sehr labilen *N*-Oxide ON – N₃ (Nitrosylazid) und O₂N – N₃ (Nitrylazid) [Gl. (j) bzw. (k)] war ebenfalls Gegenstand von Ab-initio-Studien. Hiernach ist die Dissoziation von N₄O in N₂O und N₂ stark exotherm ($\Delta H_f^\circ = -91 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[18]. Das bislang nur in Lösung nachgewiesene N₄O₂ dissoziert ebenfalls in das thermodynamisch stabilere N₂O ($\Delta H_f^\circ = -57 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[19].



Experimentell können Halogenazide, speziell Iodazid, in Form höherkoordinierter Spezies stabilisiert werden. Stabile Donor-Acceptor-Komplexe werden durch Umsetzung von IN₃ mit vielen N-Basen wie Pyridin und α, α' -Bipyridyl gebildet, wobei die N-Base an das positiv polarisierte Iodatom des IN₃ koordiniert^[51]. Die ausgeprägte Polarität der N-I-Bindung bewirkt darüber hinaus, daß IN₃ gegenüber Halogenid- oder Pseudohalogenid-Ionen als Lewis-Säure reagiert. Mit NMe₄⁺N₃⁻ reagiert IN₃ zur äußerst explosiven Verbindung NMe₄⁺I(N₃)₂⁻^[52]. Die analoge Verbindung PPh₄⁺I(N₃)₂⁻ ist dagegen nicht explosiv^[52]. An dieser Stelle sei angemerkt, daß neben dem I(N₃)₂⁻-Anion, das nach dem Pseudohalogen-Konzept ICl₂⁻ entspricht, kürzlich auch das ICl₂⁺-analoge I(N₃)₂⁺-Kation hergestellt werden konnte (siehe Abschnitt 4)^[17].

Auch das Tetraazidoarsoniumhexafluoroarsenat As(N₃)₄⁺AsF₆⁻, das in SO₂-Lösung gut handhabbar ist, ist als Feststoff sehr empfindlich und explodiert bei mechanischer Belastung oder beim Einwirken einer Hochfrequenzentladung. Die Reaktionsenthalpie einer Zersetzungreaktion gemäß Gleichung (l) konnte mit Hilfe eines Born-Haber-Cyclus zu $\Delta H_f = -406 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt werden^[28].



4. Strukturen und Bindungsverhältnisse

Im Gegensatz zu ionischen Aziden des Typs A⁺N₃⁻ (A = Metall, NH₄)^[1a-i, 53], bei denen immer eine lineare N₃-Einheit in D_{∞h}-Symmetrie vorliegt, haben die kovalenten Azide in der Gasphase eine gewinkelte *trans-C_s*-Konformation mit einem N-N-N-Bindungswinkel von ca. $172 \pm 3^\circ$ und zwei signifikant unterschiedlichen N-N-Bindungslängen (Abb. 3)^[14].

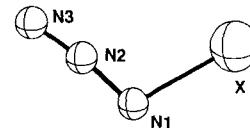


Abb. 3. Darstellung eines kovalenten XN₃-Azids in der gewinkelten *trans-C_s*-Konformation.

Eine Zusammenstellung experimentell erhaltener und quantenmechanisch berechneter Strukturparameter für XN₃-Azide findet sich in Tabelle 4. Sie zeigen eindrucksvoll die hervorragende Übereinstimmung experimenteller und quantenmechanisch berechneter Daten. Allerdings stellte sich auch heraus, daß erst bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (z.B. nach Moller-Plesset)^[44] die theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Befunden gut korrelieren^[14]. Darüber hinaus hat sich besonders für die schweren Halogene Brom und Iod die Einführung quasirelativistischer Pseudopotentiale zur Berücksichtigung relativistischer Effekte als außerordentlich hilfreich erwiesen. So liefern Rechnungen mit einem Pseudopotential in kürzerer Zeit oft bessere Ergebnisse als All-elektronen-Rechnungen^[54, 55].

Welche weiteren Informationen lassen sich aus solchen Rechnungen ableiten? Besonders auffällig bei kovalenten XN₃-Aziden sind die gewinkelte N₃-Einheit und die unterschiedlich langen N-N-Bindungen, von denen die eine (N1-N2) deutlich kürzer als eine typische N-N-Einfachbindung (1.44 Å), die andere (N2-N3) dagegen geringfügig länger als die N-N-Dreifachbindung in N₂ (1.098 Å) ist^[56]. Betrachten wir nun die kovalenten XN₃-Azide (X = H, F, Cl, Br, I, NO, NO₂) im Bild lokalisierter Orbitale^[57], so liefert die NBO-Analyse (NBO: natural bond orbital)^[57] als energetisch günstigste Lewis-Formel für alle Azide die in Abbildung 4 dargestellte mit einer Einfachbindung zwischen N1 und N2 und einer Dreifachbindung zwischen N2 und N3.

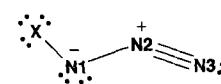


Abb. 4. Lewis-Repräsentation kovalenter XN₃-Azide gemäß NBO-Analyse.

Tabelle 4. Experimentelle und mit Ab-initio-Methoden erhaltene Strukturparameter kovalenter XN₃-Azide (Atomnummerierung siehe Abb. 3) [10, 14, 43].

Verbind- dung	experi- mentelle Me- thode [a]	Rechen- methode	d(X-N1) [Å] exp./ab initio	d(N1-N2) [Å] exp./ab initio	d(N2-N3) [Å] exp./ab initio	δ (N1, N2, N3) [°] exp./ab initio	δ (X, N1, N2) [°] exp./ab initio
HN ₃ [2]	MW (g)	[d]	1.015/1.018	1.243/1.250	1.134/1.158	171.3/171.2	108.8/109.7
FN ₃ [6]	MW (g)	[d]	1.444/1.431	1.253/1.280	1.132/1.152	170.9/171.7	103.8/103.8
CIN ₃ [7]	MW (g)	[d]	1.745/1.753	1.252/1.265	1.133/1.157	171.9/171.3	108.6/109.3
BrN ₃ [8]	ED (g)	[d]	1.90/1.923	1.23/1.262	1.13/1.160	171/171.4	110/108.5
IN ₃ [9, 10]	ED (g)	[d]	2.120/2.133	1.260/1.258	1.147/1.167	169.6/171.4	106.6/110.2
	X(s) [b]		2.30/—	1.28/—	1.09/—	174/—	114/—
I(N ₃) ₂ ⁺ [17]	[c]	[c]	—/2.058	—/1.290	—/1.156	—/169.2	—/111.6
ONN ₃ [18]	[c]	[c]	—/1.484	—/1.270	—/1.154	—/174.3	—/107.1
O ₂ NN ₃ [19]	[c]	[c]	—/1.462	—/1.274	—/1.151	—/172.7	—/108.0

[a] MW: Mikrowellendaten; ED: Elektronenbeugung; X: Röntgenbeugung. [b] Die Struktur von festem, polymerem (IN₃)_x konnte bisher nicht berechnet werden. [c] Keine experimentellen Strukturdaten bekannt. [d] MP2/LANL1DZ + P. [e] MP2/6-31 + G*, Iod: ECP, Basissatz: [5s5p1d]/(3s3p1d) – (DZ + P).

Da die Gesamtenergie $E = E(\text{Lewis}) + E(\text{Non-Lewis})$ in der Regel nur geringfügig von $E(\text{Lewis})$ abweicht (meist gilt: $E(\text{Non-Lewis}) < 1\% E(\text{Lewis})$), sind die NBOs sehr geeignet, um die kovalenten Beiträge in einem Molekül im Einklang mit der „natürlichen Lewis-Struktur“ zu beschreiben. Die in der Lewis-Struktur fehlenden nichtkovalenten Beiträge ($E(\text{Non-Lewis})$) werden am besten in einer Störungsrechnung zweiter Ordnung berücksichtigt. Die wesentlichen nichtkovalenten Anteile im System XN_3 sind einerseits die π -Delokalisierung über das gesamte Molekül (Resonanz) und andererseits eine starke intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung der Art, daß Elektronendichte vom gefüllten (X-N1)- σ -Orbital in das unbesetzte, antibindende (N2-N3)- π^* -Orbital übertragen wird, was einerseits die X-N1 - und die N2-N3 -Bindung schwächt und andererseits die N1-N2 -Bindung stärkt. Die sich für einige XN_3 -Azide im Bild der NBO-Analyse unter Berücksichtigung nichtkovalenter Beiträge ergebenden linearen NLMO-Bindungsordnungen (NLMO: natural localized molecular orbital) finden sich in Tabelle 5^[58]. Darüber hinaus ist erwähnenswert, daß die

Tabelle 5. Lineare NLMO-Bindungsordnungen (BO) und Gesamt-Bindungsordnungen (ΣBO) in isolierten kovalenten XN_3 -Aziden (NBO-Analyse) [a].

	$\text{BO}(\text{X-N1})$	$\text{BO}(\text{N1-N2})$	$\text{BO}(\text{N2-N3})$	$\Sigma \text{BO}(\text{N1})$	$\Sigma \text{BO}(\text{N2})$	$\Sigma \text{BO}(\text{N3})$
HN_3	0.60	1.11	2.41	1.43	3.54	2.11
FN_3	0.67	1.06	2.30	1.52	3.34	2.08
ClN_3	0.90	1.09	2.38	1.76	3.47	2.12
BrN_3	0.79	1.10	2.38	1.65	3.50	2.10
IN_3	0.67	1.12	2.39	1.65	3.50	2.10
ONN_3	0.99	0.99	2.52	1.70	3.54	2.29
O_2NN_3	0.92	0.97	2.50	1.56	3.48	2.30
$\text{I}(\text{N}_3)_2^+$	0.80	0.98	2.45	1.57	3.47	2.20

[a] HF/6-31 + G*, für Cl, Br, I: ECP, Basissatz: [5s5p1d]/(3s3p1d) – (DZ + P) [59].

Gesamt-Bindungsordnung (ΣBO) am zentralen N-Atom der N_3 -Einheit (N_2) in allen Fällen deutlich größer als drei ist.

In der Reihe der Halogenazide fällt auf, daß ClN_3 die bei weitem höchste X-N1-Bindungsordnung von 0.90 aufweist (Tabelle 5). Dieser Befund stimmt auch gut mit dem Pseudo-halogenkonzept überein, nach dem die Azidgruppe in ihrer Elektronegativität dem Chlor vergleichbar ist und somit die Pseudo-halogen-Halogen-Verbindung ClN_3 am besten auch mit Cl_2 verglichen werden sollte^[17b]. Hiermit gut in Einklang ist auch der schwingungsspektroskopische Befund der sehr ähnlichen Frequenzen für die Streckschwingungen beider Verbindungen ($\tilde{\nu}(\text{Cl-Cl}) = 546$, $\tilde{\nu}(\text{Cl-N}_3) = 542 \text{ cm}^{-1}$)^[17b]. Interessant scheinen auch die überaus hohen Bindungsordnungen der ON-N₃- und O₂N-N₃-Bindungen im kovalenten Nitrosyl- bzw. Nitrylazid^[18, 19, 29], die es nahelegen, von „Tetrastickstoffoxid“ und „Tetrastickstoffdioxid“ zu sprechen, um dem kovalenten Charakter besser Rechnung zu tragen.

Ein Vergleich der linearen X-N1-Bindungsordnungen untereinander (Tabelle 5) zeigt, wie erwartet, deutlich die schwachen kovalenten Bindungen in den stark polarisierten Molekülen HN_3 , FN_3 und IN_3 . Eine Zusammenstellung der berechneten NPA-Ladungen (NPA: natural population analysis) findet sich in Tabelle 6. Die auch experimentell beobachtete Schwäche der

Tabelle 6. NPA-Ladungen δ kovalenter XN_3 -Azide [a].

	N1	N2	N3	X
HN_3	-0.67	+0.30	-0.03	+0.40
FN_3	-0.03	+0.23	+0.09	-0.29
ClN_3	-0.45	+0.29	+0.05	+0.12
BrN_3	-0.54	+0.29	+0.03	+0.21
IN_3	-0.62	+0.29	-0.00	+0.34
ONN_3 [b]	-0.35	+0.29	+0.12	+0.29
O_2NN_3 [c]	-0.32	+0.29	-0.17	+0.76
$\text{I}(\text{N}_3)_2^+$	-0.66	+0.26	+0.22	+1.37

[a] HF/6-31 + G*, für Cl, Br, I: ECP, Basissatz: [5s5p1d]/(3s3p1d) – (DZ + P) [59]. [b] δ an O = -0.34. [c] δ = -0.40 (an O_{trans}), -0.49 (an O_{cis}); cis/trans relativ zum terminalen N-Atom.

I-N-Bindung in IN_3 ^[14, 36] und allgemein in anorganischen N-I-Verbindungen^[60] wurde bereits früher, in mehr qualitativen Diskussionen auf die starke Polarität dieser Bindung zurückgeführt. Die hier vorgestellten theoretischen Befunde bestätigen nun dieses Bild auf der Basis quantenchemischer Rechnungen.

Überraschenderweise ergab die Kristallstrukturanalyse von IN_3 den bislang bei den Halogenaziden einzigartigen Befund, daß im festen Zustand ein Polymer in Form von Zickzackketten mit linear zweifach koordiniertem Iod vorliegt (Abb. 5)^[9]. Auch die am Iodatom ebenfalls zweifach koordinierten Ionen $\text{I}(\text{N}_3)_2^+$ ^[17] und $\text{I}(\text{N}_3)_2^-$ ^[52], bei denen in Einklang mit der VSEPR-Theorie das Iodatom gewinkelt (Kation) bzw. linear (Anion, isoelektronisch zum hypothetischen $\text{Xe}(\text{N}_3)_2$) koordiniert ist^[61], konnten präparativ hergestellt werden. Auffällig ist, daß die lineare Bindungsordnung der I-N-Bindung beim Übergang vom isolierten IN_3 (0.67) zum $\text{I}(\text{N}_3)_2^+$ -Ion (0.80) deutlich ansteigt (Tabelle 5). Offensichtlich bevorzugt Iod in binären N-I-Verbindungen höhere Koordinationszahlen unter Bildung stärker kovalenter N-I-Bindungen. Die Strukturen binärer Brom-Stickstoff-Verbindungen sind mit Ausnahme der von gasförmigem BrN_3 ^[81] noch vollkommen ungeklärt. Eine große Herausforderung für die Zukunft sollte beispielsweise die Bestimmung der Struktur von festem Bromazid sein.

Vergleichen wir nun die Strukturen der formal analogen Kationen H_2N_3^+ ^[3] und I_2N_3^+ ^[16] (Abb. 6). Während H_2N_3^+ gemäß den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse im Kristall (SbF_6^- -Salz) in C_{2v} -Symmetrie vorliegt, hat I_2N_3^+ (in $\text{I}_2\text{N}_3^+ \text{EF}_6^-$, E = As, Sb) auf der Basis Raman-spektroskopischer Befunde

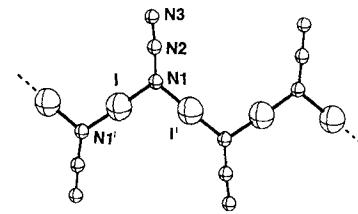


Abb. 5. Polymere Struktur von Iodazid im Kristall [9]; Strukturparameter siehe Tabelle 4.

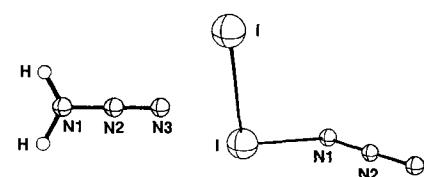


Abb. 6. Die Strukturen der Kationen H_2N_3^+ (links, C_{2v}) und I_2N_3^+ (C_2).

und in Einklang mit Ab-initio-Rechnungen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation eine kettenartige, ebene C_s -Struktur, die nur 2 kcal mol⁻¹ günstiger als die experimentell nicht beobachtete C_{2v} -Struktur ist. Die beiden unterschiedlichen Strukturen passen allerdings ausgezeichnet in das Pseudohalogenkonzept, nach dem HN_3 als HCl-analog angesehen werden kann, während IN_3 eher ICl entspricht, denn H_2Cl^+ ist C_{2v} - und I_2Cl^+ C_s -symmetrisch. In I_2N_3^+ und in I_2Cl^+ besetzt, wie in allen Interhalogenverbindungen, das größere Halogen die zentrale Position^[62].

Die für die Ionen $\text{I}(\text{N}_3)_2^+$ ^[17] und $\text{I}(\text{N}_3)_2^-$ ^[52] diskutierten Strukturen entsprechen ebenfalls den nach dem Pseudohalogenkonzept und der VSEPR-Theorie^[61] erwarteten: $\text{I}(\text{N}_3)_2^+$ als AX_2E_2 -Typ, am Iod gewinkelt koordiniert; $\text{I}(\text{N}_3)_2^-$ als AX_2E_3 -Typ, am Iod linear koordiniert (Abb. 7).

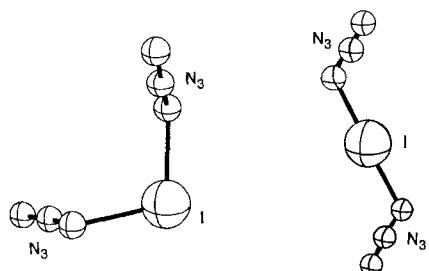


Abb. 7. Die Strukturen der Ionen $\text{I}(\text{N}_3)_2^+$ (C_2) und $\text{I}(\text{N}_3)_2^-$ (C_2).

Obwohl die Chemie der N_3 -Gruppe oft recht gut mit dem Pseudohalogenkonzept beschrieben werden kann, ist bis heute ein dem Cl_2 analoges $\text{N}_3 - \text{N}_3$ nicht sicher nachgewiesen worden, und es ist wahrscheinlich, daß eine solche Spezies in keiner Weise kinetisch stabilisiert sein würde. Nach quantenmechanischen Rechnungen auf hohem Niveau sollte das stabilste N_6 -Isomer eine verdrillte kettenartige C_2 -Struktur haben, die allerdings 188 kcal mol⁻¹ über der Energie von drei N_2 -Molekülen liegt^[63]. Im Gegensatz zu Benzol sollte cyclisches Hexazin N_6 darüber hinaus eine nichtplanare, verdrillte Boot-Form (D_2) einnehmen, die wiederum energetisch 26 kcal mol⁻¹ über der C_2 -Kettenstruktur liegt^[63].

Es ist bekannt, daß man durch Korrelation experimenteller und quantenmechanischer Molekülzustandsdaten zusammen mit Energiehyperflächen-Berechnungen in der Lage ist, Strukturen kurzlebiger, präparativ nicht isolierbarer Moleküle abzuschätzen^[64]. Hierbei hat jeder definierte Molekülzustand eine bestimmte Struktur, und eine Änderung seiner Energie und Ladungsverteilung bewirkt eine als Moleküldynamik charakterisierte Strukturänderung. Betrachten wir als Beispiel den Zerfall des instabilen Nitrosylazids N_4O .

Für N_4O wurde auf der Basis Raman-spektroskopischer Daten eine offenketige C_s -Struktur mit einer *trans-trans*-Anordnung an N1-N4 und N1-N2 nachgewiesen (Abb. 8 links)^[18]. Für diese Verbindung gibt es nun zwei Möglichkeiten des unimolekularen Zerfalls^[65]. Einerseits kann über eine Rotation um die N1-N4-Achse eine Umlagerung in das *cis-cis*-Isomer erfolgen (Abb. 8 rechts, 9), dessen Zerfall in N_2O und N_2 über cyclisches N_4O mit der in Abbildung 10 dargestellten Hyperfläche beschrieben wird, andererseits kann das *trans-trans*-Isomer auch durch eine Änderung des N1-N2-Abstands direkt zerfallen

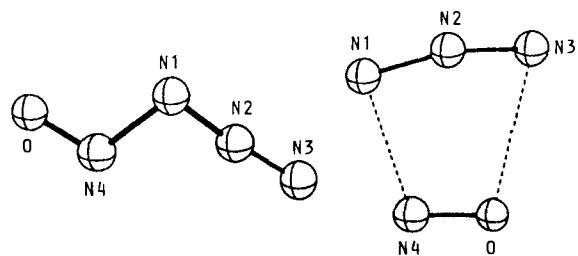


Abb. 8. Auf dem MP2-Niveau optimierte Strukturen von Nitrosylazid N_4O in *trans-trans*- und *cis-cis*-Anordnung.

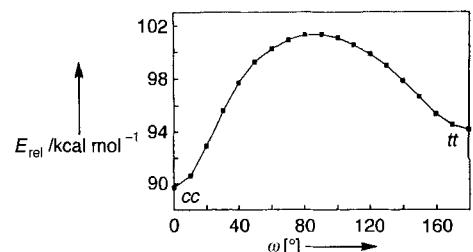


Abb. 9. Auf dem MP2-Niveau berechnete Rotationsbarriere für die *cis-cis*/*trans-trans*-Isomerisierung von N_4O . $\omega = \text{O}-\text{N}_4-\text{N}_1-\text{N}_2$ -Diederwinkel.

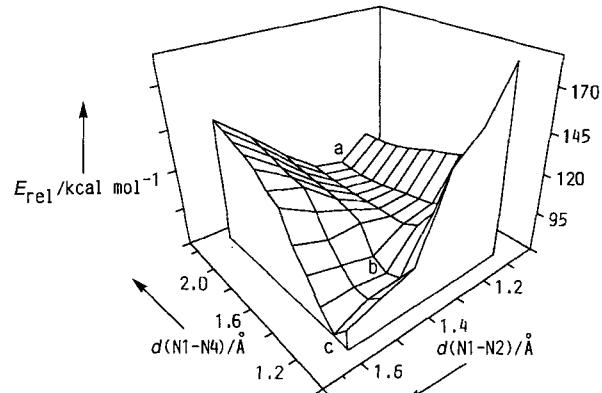


Abb. 10. Zweidimensionale MP2-Energiehyperfläche des Zerfalls von *cis-cis*- N_4O ; a: *cis-cis*- N_4O , b: cyclisches N_4O (C_{2v}), c: N_2O ($C_{\infty v}$) + N_2 .

(Abb. 11). Während für die Rotation zum *cis-cis*-Isomer eine Barriere von 7 kcal mol⁻¹ berechnet wurde (Abb. 9), liegt der Übergangszustand für die N1-N2-Bindungslängenänderung 24 kcal mol⁻¹ über der *trans-trans*-Form, womit deutlich wird, daß ein unimolekularer Zerfall in N_2O und N_2 mit größerer Wahrscheinlichkeit via *cis-cis*- N_4O und cyclisches N_4O verläuft. Der berechnete Potentialverlauf für den Zerfall ohne Rotation (Abb. 11) zeigt, daß das *trans-trans*- N_4O nicht in lineares N_2O ($C_{\infty v}$), sondern in ein cyclisches N_2O (C_{2v}) zerfällt. Die in Abbildung 11 dargestellte Hyperfläche weist drei Minima auf: *trans-trans*- N_4O , $\text{C}_{\infty v}\text{-N}_2\text{O} + \text{N}_2$ und $\text{C}_{2v}\text{-N}_2\text{O} + \text{N}_2$. Somit kann *trans-trans*- N_4O außer über die Rotation zum *cis-cis*-Isomer auf zwei weiteren Wegen zerfallen. Der Übergangszustand zum cyclischen N_2O (C_{2v}) liegt dabei 2 kcal mol⁻¹ unter dem der direkten Umwandlung in lineares N_2O ($C_{\infty v}$) und N_2 . (Kürzlich wurde auch der unimolekulare Zerfall von N_4O mit qualitativen Increased-valence-bond-Verfahren studiert^[65b].)

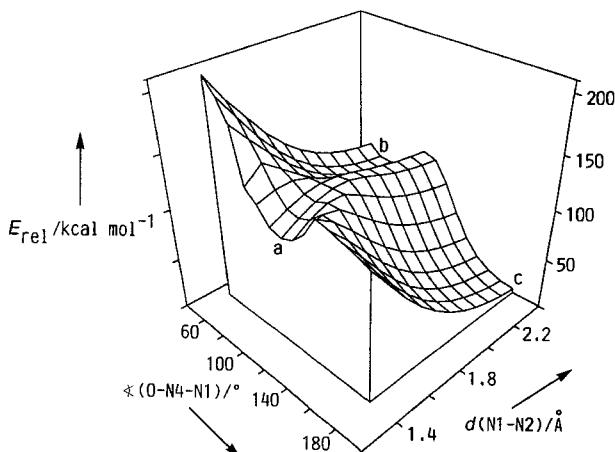


Abb. 11. Zweidimensionale MP2-Energiehyperfläche des Zerfalls von *trans-trans*- N_4O ; a: *trans-trans*- N_4O , b: cyclisches N_2O (C_{2v}) + N_2 , c: N_2O ($\text{C}_{\infty v}$) + N_2 .

An dieser Stelle scheint ein Hinweis auf die Ergebnisse von Pyrolyseexperimenten mit Aziden in der Gasphase angebracht^[13], die zeigen, daß experimentelle Untersuchungen an reaktiven Zwischenstufen nicht nur wegen der Entdeckung neuer Verbindungen und der Entwicklung neuer Synthesemethoden von Interesse sind. Vielmehr gelang es zusätzlich, Teilespekte des „mikroskopischen“ Ablaufs von Azidpyrolysen durch berechnete Energiehyperflächen zufriedenstellend zu beschreiben und somit erstmals tiefere Einblicke in den so einfach scheinenden Azidzerfall zu gewinnen.

Der unimolekulare Zerfall von Nitrosylazid in N_2 und N_2O erscheint „makroskopisch“ ebenfalls sehr einfach. Die quantenchemische Berechnung der korrespondierenden Energiehyperflächen (Abb. 10 und 11) bestätigt allerdings nicht nur den experimentellen Befund der Bildung von N_2 und N_2O , sondern zeigt auch, daß diese Zersetzungreaktion sehr komplex abläuft. Auf jeden Fall ist mit der Bildung von cyclischen *N*-Oxiden als reaktiven Zwischenstufen zu rechnen. Solche Verbindungen sind unseres Wissens bisher experimentell nicht nachgewiesen worden. Die vorliegenden Ergebnisse sollten jedoch intensivere Anstrengungen bezüglich des experimentellen Nachweises durch moderne Gasphasenanalytik anregen.

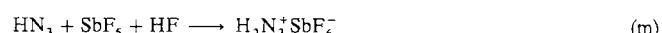
Darüber hinaus ist bekannt, daß sämtliche molekularen Stickstoffoxide positive Bildungsenthalpien aufweisen^[66]. Entsprechend werden N_2O_4 , $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}_4$ - und NO_2/HNO_3 -Gemische bereits heute als umweltfreundliche (da halogenfreie) Oxidationsmittel in Raketenmotoren, meist in Kombination mit Methylhydrazin als Brennstoff^[67a], eingesetzt und extrem instabile (in situ erzeugte) *N*-Oxide wie N_4O und N_4O_2 als Einkomponententreibstoffe zur Erzeugung hypersonärer Windkanäle intensiv diskutiert^[67b]. Somit ist die Kenntnis des molekularen Zerfalls solch instabiler *N*-Oxide (Nitrosyl- und Nitrylazide) nicht nur von akademischem, sondern auch von – wenn auch sehr speziellem – anwendungsbezogenem Interesse.

5. Reaktivität

Es ist nicht unsere Absicht, hier eine auch nur annähernd zusammenfassende Darstellung der Reaktivitäten kovalenter Azide zu geben, die speziell in der organischen Synthese, aber

auch in der Hauptgruppenchemie, sehr vielfältig sind. Wir möchten vielmehr an sehr wenigen ausgewählten Beispielen aus dem Bereich der Anorganischen Chemie – und zwar vorwiegend an Reaktionen, bei denen die Azideinheit erhalten bleibt – einen Einblick in die Chemie der kovalenten Azide geben.

Die Protonierung kovalenter Azide ist bekannt und gut untersucht. Als ein daraus resultierendes Produkt haben wir in Abschnitt 4 die protonierte Form der Stickstoffwasserstoffsäure, H_2N_3^+ , diskutiert^[3, 68], die im supersauren System bei tiefer Temperatur gemäß Gleichung (m) hergestellt werden kann. $\text{H}_2\text{N}_3^+\text{SbF}_6^-$ ist im Gegensatz zu vielen anderen Verbindungen mit einer kovalenten Azideinheit eine bei Raumtemperatur stabile, nicht explosive Verbindung.



Wir haben bereits in Abschnitt 3 erwähnt, daß IN_3 mit vielen N-Basen, so auch mit N_3^- , stabile Donor-Acceptor-Komplexe bildet [Gl. (n)] und somit durch eine höhere Koordinationszahl

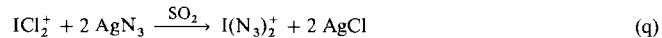
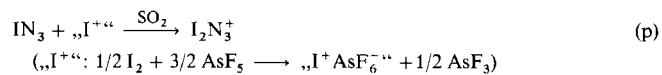


(2) am Iod präparativ stabilisiert werden kann^[51, 52]. Ebenfalls als Lewis-Säure verhält sich IN_3 bei der formalen Addition von Iodid zum komplexen Anion I_2N_3^- [Gl. (o)]^[36c, 52a]. Analog

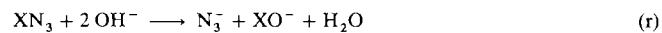


bildet sich bei der Umsetzung von IN_3 mit Cyanid-Ionen das Anion $[\text{N}_3\text{I}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{I}-\text{N}_3]^-$, in dem vermutlich eine lineare NICNIN-Einheit mit verbrückendem Cyanid vorliegt^[36c, 52a].

Weitere komplexe Anionen des Typs $[\text{X}-\text{I}-\text{N}_3]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCN}, \text{CN}$) sind ebenfalls beschrieben worden^[36b]. Daß Iodazid auch als Base reagieren kann und daher im Sinne von Lewis amphoter ist, zeigt sich am besten bei der Reaktion von IN_3 mit „ $\text{I}^{+..}$ “ [Gl. (p)]^[16] und bei der Bildung des Kations $\text{I}(\text{N}_3)_2^+$ [Gl. (q)]^[17] (Strukturen siehe Abschnitt 4).



In wäßrigem Milieu, besonders in Gegenwart von OH^- -Ionen, hydrolysieren die Halogenazide XN_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gemäß ihrer Bindungspolarität, wonach das Halogen positiv polarisiert ist (siehe Abschnitt 4) [Gl. (r)]^[36a]. Speziell Iodazid ver-

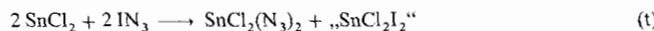


dankt seine überaus große Reaktivität bei dennoch relativ großer Stabilität (vgl. Abschnitt 4) der hohen Polarität der N-I-Bindung. Das Iodatom hat sowohl Acceptor- als auch Donor-, das α -N-Atom der N_3 -Gruppe (N1) überwiegend Donoreigenchaften^[36c]. Mit Metalliodiden, wie auch Metallhalogeniden allgemein, reagiert IN_3 wegen der deutlich höheren Polarität und der damit verbundenen größeren Reaktivität weitaus

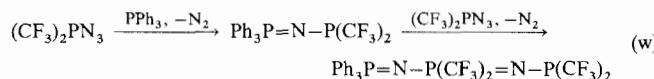
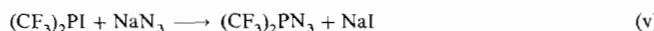
schneller als ClIN_3 ; ein Beispiel hierfür ist die Substitutionsreaktion an Iodiden der 13. Gruppe [Gl. (s)], $E = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ^[36]. In



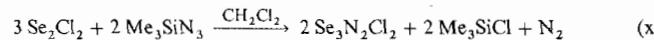
der organischen Synthese hat sich IN_3 besonders zur Addition an olefinische Doppelbindungen bewährt, wobei auch gezeigt werden konnte, daß, wie erwartet, in der Reihe $\text{IN}_3 < \text{BrN}_3 < \text{ClIN}_3$ die Tendenz zur homolytischen Spaltung zunimmt^[36c, 69]. Beispiele für oxidative Additionen mit Iodazid aus den Bereichen der rein anorganischen und der elementorganischen Chemie sind in den Gleichungen (t) bzw. (u, R = Me, Ph) gegeben^[36].



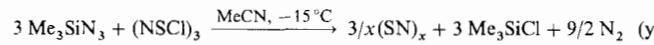
In jüngerer Zeit wurde auch über den erfolgreichen schrittweisen Aufbau von Di- und Triphosphazenen auf der Basis der Staudinger-Reaktion, ausgehend von $(\text{CF}_3)_2\text{PN}_3$, berichtet [Gl. (v), (w)]^[70].



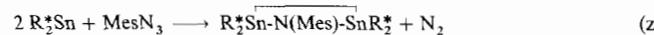
Die größte präparative Anwendung haben allerdings die kovalenten, triorganosubstituierten Azide von Elementen der 14. Gruppe gefunden [siehe auch Gl. (f)]. Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 wurde beispielsweise von Kurt Dehnicke und anderen besonders erfolgreich in der Schwefel- und Selen-Stickstoff-Chemie als Stickstofflieferant eingesetzt^[71]. Damit wurden viele neue Se-N-Verbindungen zugänglich, für die stellvertretend das neutrale Se_2NCl_3 sowie die Kationen $(\text{SeCl})_2\text{N}^+$ und $(\text{SeCl}_2)_2\text{N}^+$ genannt sein mögen. Ebenfalls in jüngerer Zeit gelang die Synthese des neuartigen, bisher aber nicht strukturell charakterisierten $\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ [Gl. (x)]^[72]. Sicherlich der spekta-



kulärste Erfolg von Me_3SiN_3 als Reagens in der Nichtmetallchemie war die gefahrlose Synthese des sonst nur aus explosivem S_4N_4 zugänglichen polymeren Schwefelnitrids $(\text{SN})_x$ [Gl. (y)]^[73].



Durch die Umsetzung von Mesylazid mit Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]stannylen gelang unter N_2 -Eliminierung die Synthese eines Azadistanniridins in guten Ausbeuten [Gl. (z), $\text{R}^* = 2,4,6-(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, Mes = Mesylat]^[74].



Die Übertragung der aus der organischen Chemie bekannten Azidreaktion auf die Phosphorchemie führte beispielsweise bei der Reaktion cyclischer Alkyldithiophosphonsäureanhydride mit Me_3SiN_3 in quantitativer Ausbeute zu N-haltigen P-S-Her-

terocyclen^[75]. Ein Beispiel aus der metallorganischen Chemie ist die Umsetzung von Me_3SiN_3 mit $\text{R}_2\text{Al} - \text{AlR}_2$, die zu neuartigen Al-N-Heterocyclen führt, in denen je nach Reaktionsbedingungen die Azideinheit vollständig als Ringbaustein erhalten bleiben kann^[76]. Erst 1990 konnten auch Schwefelazide wie MeSO_2N_3 in 1,3-Dipolaren Cycloadditionsreaktionen zwischen elektrophiler Aziden und 5-Alkylidendihydrotetrazolen erfolgreich eingesetzt werden^[77]. Stannylazide des Typs R_3SnN_3 werden bereits seit längerem vor allem in der organischen Synthese eingesetzt^[78].

6. Zusammenfassung und Ausblick

Kovalente, binäre Nichtmetallazide sind, wie wir am Beispiel der Stickstoffwasserstoffsäure und der Halogenazide gezeigt haben, zwar seit über hundert Jahren bekannt, jedoch gelangen häufig die präparative Isolierung und die vollständige Charakterisierung dieser meist hochexplosiven Spezies erst in den letzten Jahren. Mit Ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau (Elektronenkorrelation berücksichtigt) konnten experimentell bekannte ungewöhnliche Strukturmerkmale kovalenter Azide im allgemeinen und der Halogenazide im besonderen erstmals auch bindungstheoretisch gedeutet werden. Die hervorragende Übereinstimmung zwischen Experiment (Elektronenbeugung, Mikrowellenstudien) und Theorie (ab initio) in der quantitativen Wiedergabe der Strukturparameter läßt für die Fälle, in denen wegen der extremen Labilität der Verbindungen bisher keine experimentellen Daten vorliegen, die berechneten Strukturen als sehr wahrscheinlich erscheinen. Zu diesen Fällen zählen die *N*-Oxide ONN_3 und O_2NN_3 .

Warum aber beschäftigen wir uns präparativ so intensiv mit einer Verbindungsklasse, deren Handhabung extreme Sorgfalt und Vorsicht erfordert? – Wir möchten zeigen, daß auch und gerade im Bereich der Hauptgruppenchemie einfachster binärer Verbindungen immer noch viele Fragen zu Struktur und Bindung offen und neue Verbindungen präparativ zugänglich sind.

Nachdem nun die Struktur- und Bindungsverhältnisse in kovalenten XN_3 -Aziden etwas klarer zu sein scheinen, möchten wir uns in Zukunft besonders der vergleichenden Diskussion von Gasphasen- und Festkörperstrukturen und den diesen zugrunde liegenden Bindungsverhältnissen widmen. Bislang ist das Paar $\text{IN}_3(\text{g})/\text{[IN}_3\text{]}_x(\text{s})$ ein singulärer Befund. Daher ist die experimentelle Bestimmung der Strukturen weiterer kovalenter Azide speziell in der festen Phase gefordert, aber auch die heute noch nicht zufriedenstellende quantenmechanische Beschreibung polymerer Molekülstrukturen im Festkörper. Viele der in Tabelle 1 genannten Azide sind zwar in der Literatur beschrieben, strukturell jedoch häufig nur unzureichend oder gar nicht charakterisiert worden. Wie wird beispielsweise $t\text{Bu}_2\text{N}-\text{N}_3$ kristallisieren? Wir werden uns in Zukunft solchen Fragen zuwenden.

Wir danken unseren Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit und besonders Dr. Axel Schulz für die Durchführung zahlreicher quantenchemischer Rechnungen. Prof. Dr. Paul von R. Schleyer, Dr. Peter Buzek und Prof. Dr. Wolfram Koch, Erlangen, sind wir für die intensive Unterstützung bei der Einarbeitung in das quantenchemische Rechnen verpflichtet. Dr. Peter S. White danken wir für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Röntgenstruktur-

turanalyse (NATO, CRG 920034), desgleichen Prof. Dr. István Hargittai und seinen Mitarbeitern für die Durchführung von Elektronenbeugungsexperimenten (Partnerschaft TU Berlin, TU Budapest). Die experimentelle Arbeit in Berlin wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg) großzüig gefördert. Beiden Gutachtern danken wir für viele kritische und weiterführende Anregungen.

Eingegangen am 29. März,
veränderte Fassung am 30. August 1994 [A 58]

- [1] a) S. Patai, *The Chemistry of the Azido Group*, Wiley Interscience, London, 1971; b) C. Grundmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. X/3, 1965; c) G. Bertrand, J.-P. Majoral, A. Baceiredo, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 17; d) A. D. Yoffe in *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry* (Hrsg.: C. B. Colburn), Elsevier, Amsterdam, 1966, S. 72 ff; e) K. Jones in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, 1973, S. 276 ff; f) M. Green in *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry* (Hrsg.: C. B. Colburn), Elsevier, Amsterdam, 1966, S. 1 ff; g) P. Gray, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1963**, *17*, 441; h) A. Hautzsch, M. Schümann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 522; i) F. Raschig, *ibid.* **1908**, *41*, 4194.
- [2] B. P. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, *82*, 220.
- [3] K. O. Christe, W. W. Wilson, D. A. Dixon, S. I. Khan, R. Bau, T. Metzenthin, R. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1836.
- [4] a) K. O. Christe, D. Christen, H. Oberhammer, C. H. Schack, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4283; b) H. G. Mack, C. O. Della Védova, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1993**, *291*, 197.
- [5] J. P. Johnson, G. K. MacLean, J. Passmore, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1687.
- [6] D. Christen, H. G. Mack, G. Schatte, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 707.
- [7] a) R. L. Cook, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2525; b) A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [8] M. Hargittai, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, M. Kolonits, I. Hargittai, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 759, zit. Lit.
- [9] a) P. Buzek, T. M. Klapötke, P. von R. Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 275; b) M. Hargittai, J. Molnár, T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, M. Kolonits, I. Hargittai, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10095.
- [10] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke in *Combustion Efficiency and Air Quality* (Hrsg.: I. Hargittai, T. Vidoczy), Plenum, New York, 1995.
- [11] U. Müller, R. Dürgen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 7.
- [12] a) R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512; b) R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 1; c) *Chem. Br.* **1991**, *44*; d) *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734.
- [13] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 504.
- [14] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Comments Inorg. Chem.* **1993**, *15*, 137.
- [15] W.-W. du Mont, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, *42*, 123.
- [16] I. C. Tornieporth-Oetting, P. Buzek, P. von R. Schleyer, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1338.
- [17] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. Buzek, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5640.
- [18] a) A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1610; b) S. Stinson, *Chem. Eng. News* **1993**, *71* (48), 51.
- [19] T. M. Klapötke, A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2181.
- [20] a) H. Bock, K. L. Kompa, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 264; b) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *332*, 240; c) P. Geißler, H. Holter, T. M. Klapötke, A. Schulz, *12th Winter Fluorine ACS Conference 1995*, Vortrag 62; *Chem. Eng. News* **1994**, *72* (45), 41.
- [21] a) B. Bak, P. Jansen, H. Stafast, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *35*, 247; b) F. D. Marsh, M. E. Hermes, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4506; c) F. D. Marsh, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2966.
- [22] a) C. Grundmann, R. Rätz, *Z. Naturforsch. B* **1955**, *10*, 116; b) R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons, B. C. Smith, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 247; c) M. S. Chang, A. J. Matuszko, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5756.
- [23] a) C. Schmidt, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3923; b) *ibid.* **1968**, *101*, 4015.
- [24] W. Buder, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *415*, 263.
- [25] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1978**, *14*, 511.
- [26] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, *1036*.
- [27] a) D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 847; b) H. G. Ang, W. L. Kwik, Y. W. Lee, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4425.
- [28] P. Geißler, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1994.
- [29] a) H. W. Lucien, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4458; b) M. P. Doyle, J. J. Maciejko, S. C. Busman, *ibid.* **1973**, *95*, 952.
- [30] D. A. Spencer, *J. Chem. Soc.* **1925**, *127*, 216.
- [31] E. A. Fletcher, *Chem. Eng. News* **1993**, *71* (51), 2.
- [32] A. Schulz, T. M. Klapötke, unveröffentlicht.
- [33] a) J. Köhler, R. Meyer, *Explosivstoffe*, VCH, Weinheim, 1991; b) H. D. Fair, R. F. Walker, *Physics and Chemistry of the Inorganic Azides*, Plenum, New York, 1977.
- [34] B. Krakow, R. C. Lord, G. O. Neely, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *27*, 198.
- [35] a) H. Bock, R. Dammel, L. Horner, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 220; b) H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 427.
- [36] a) K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 240; b) *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 169; c) *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 507; d) *ibid.* **1976**, *88*, 612 bzw. **1976**, *15*, 553.
- [37] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum, New York, 1987.
- [38] P. S. Belton, J. D. Woolins, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 1080.
- [39] J. Passmore, M. J. Schriver, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2749.
- [40] N. Logan in *Nitrogen NMR* (Hrsg.: M. Witanowski, G. A. Webb), Plenum, London, 1973, Kap. 6.
- [41] W. Beck, W. Becker, K. F. Chew, W. Derbyshire, N. Logan, D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 245.
- [42] P. Geißler, T. M. Klapötke, H.-J. Kroth, *Spectrochim. Acta Part A*, im Druck.
- [43] M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3647.
- [44] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [45] E. Illenberger, P. B. Comita, J. Brauman, H.-P. Fenzlaff, M. Heni, N. Heinrich, W. Koch, G. Frenking, *Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1026.
- [46] W. C. Richardson, D. W. Setser, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 2725.
- [47] M. H. Alexander, H.-J. Werner, P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 1388.
- [48] B. R. Foy, M. P. Casassa, J. C. Stephenson, D. S. King, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 608.
- [49] O. Kajimoto, T. Yamamoto, T. Fueno, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 429.
- [50] D. J. Benard, M. A. Chowdhury, B. K. Winker, T. A. Seder, H. H. Michels, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7507.
- [51] H. Dörner, K. Dehnicke, W. Massa, R. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 437.
- [52] a) R. Dürgen, K. Dehnicke, *Naturwissenschaften* **1978**, *65*, 535; b) U. Müller, R. Dürgen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 7.
- [53] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. Bau, S. W. Bunte, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3411.
- [54] Pseudopotentiale: a) P. A. Christiansen, W. C. Ermler, K. S. Pitzer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1985**, *36*, 407; b) K. Balasubramanian, K. S. Pitzer in *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry* (Hrsg.: K. P. Lawley), Wiley, New York, 1987, S. 287 ff; c) P. Durand, J.-P. Malrieu, *ibid.* **1981**, *321* ff; d) P. Fuentealba, O. Reyes, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5338.
- [55] Relativistische Effekte: a) K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271; b) P. Pyykkö, J.-P. Deslaux, *ibid.* **1979**, *12*, 276; c) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- [56] C. F. Campana, F. Y.-K. Lo, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3060.
- [57] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [58] a) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434; b) *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3969; c) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.
- [59] a) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6012; b) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [60] a) R. H. Davies, A. Finch, P. N. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, *1461*; b) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 677.
- [61] a) R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, 1991; b) R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, P. J. McDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7329.
- [62] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Heterat. Chem.* **1993**, *4*, 543.
- [63] a) M. N. Glukhovtsev, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 547; b) R. D. Harcourt, *J. Mol. Struct.* **1993**, *300*, 245; c) *ibid.* **1972**, *12*, 351; d) *Lect. Notes Chem.* **1982**, *30*, 140.
- [64] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550.
- [65] a) T. M. Klapötke, A. Schulz, *Chem. Ber.*, im Druck; b) R. D. Harcourt, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, im Druck.
- [66] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, VCH, Weinheim, 1994, S. 288.

- [67] a) Rocketdyne Division, Rockwell International, Canoga Park, CA 91304, USA, Publication 571-N-2, 9-84; b) Lit. [31].
- [68] A. Schmidt, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2976.
- [69] G. L'abbé, A. Hassner, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 98.
- [70] H. G. Ang, Y. M. Cai, W. L. Kwik, *11th Winter Fluorine ACS Conference 1993*, Vortrag 35.
- [71] a) R. Wollert, A. Höllwarth, G. Frenking, D. Fenske, H. Goesmann, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1251; b) M. Broschag, T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1390.
- [72] a) J. Siivari, T. Chivers, R. Laitinen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1518; b) T. Chivers, *Main Group Chem. News* **1993**, *1*, 6, zit. Lit.
- [73] a) F. A. Kennett, G. K. MacLean, J. Passmore, M. N. Sudheendra Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 851; b) A. J. Banister, Z. V. Hauptman, J. Passmore, C.-M. Wong, P. S. White, *ibid.* **1986**, 2371; c) J. Passmore, M. N. Sudheendra Rao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1268.
- [74] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1017.
- [75] H. W. Roesky, M. Dietl, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 425.
- [76] a) W. Uhl, M. Koch, U. Schütz, *ADUC Chemiedozententagung 1994*, Siegen, Vortrag A37; b) W. Uhl, R. Gerding, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 81.
- [77] H. Quast, D. Regnat, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 695.
- [78] a) G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2247; b) H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, J. Kaschig, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 550.
- [79] Unten sind die ^{14}N -NMR-Verschiebungen und Halbwertsbreiten ($\Delta\nu_{1/2}$ in Hz, in Klammern) von kovalenten Aziden $\text{R}-\text{N}_a-\text{N}_b \equiv \text{N}_e$ und NaN_3 zum Vergleich angeführt [42].

Verbindung	$\delta(\text{N}_a)$	$\delta(\text{N}_b)$	$\delta(\text{N}_e)$	Lösungsmittel
NaN_3		−128.1 (30)	−277.2 (65)	D_2O
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$	−315.9 (200)	−141.5 (35)	−205.1 (35)	CDCl_3
CIN_3	−269.9 (240)	−119.2 (20)	−109.3 (50)	CDCl_3
BrN_3	−349.2 (475)	−122.0 (30)	−157.0 (90)	CDCl_3
IN_3	−351.2 (350)	−121.9 (20)	−156.6 (65)	CDCl_3
$(\text{CH}_3)_2\text{AsN}_3$	−312.5 (300)	−132.0 (50)	−191.9 (90)	CDCl_3
$\text{CH}_3\text{As}(\text{N}_3)_2$	−297.6 (200)	−129.3 (30)	−169.2 (70)	SO_2
$\text{As}(\text{N}_3)_3$	−318.0 (150)	−131.1 (15)	−165.2 (30)	CDCl_3
$[\text{As}(\text{N}_3)_4]^+$ [a]	−279.8 (375)	−135.4 (30)	−162.1 (125)	SO_2

[a] Als AsF_6^- -Salz.