

- [33] Andere Beispiele für Selbstselektivität bei Selbstanordnungen siehe: R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394–5398; D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem. 1997*, *109*, 1508–1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1439–1442; M. A. Masood, E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *ibid.* **1998**, *110*, 974–977 bzw. **1998**, *37*, Nr. 7.
- [34] AM1-Berechnungen wurden unter Verwendung einer idealisierten Isopropylformamideinheit durchgeführt.
- [35] Die gegenüber der von $^{55}\text{L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$ um ein Kohlenstoffatom längere Brücke in $^{55}\text{L}_{\text{pr}}^{\text{Me,Me}}$ bedingt einen zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrad im Ligandenrückgrat. Dieser ermöglicht eine nach außen gerichtete Anordnung von Methylgruppen unter gleichzeitiger Beibehaltung eines günstigen C-N-C¹-Me-Torsionswinkels. Dieser Rotationsfreiheitsgrad spielt wahrscheinlich auch eine bedeutende Rolle hinsichtlich der mangelnden Selektivität von racemischem $\text{L}_{\text{pr}}^{\text{Me,Me}}$.
- [36] T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6115–6125.

rakterisierung der τ -Boride erfolgte meist röntgenographisch mit Pulvermethoden. Untersuchungen an Einkristallen wurden bislang nur für $\text{Ni}_{20}\text{Li}_3\text{B}_6$ ^[8] und $\text{Co}_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$ ^[9] beschrieben.

Das System Ni/Al/B nimmt innerhalb der τ -Phasen eine Sonderstellung ein. Zunächst liegt eine ungewöhnlich große Variation der Gitterkonstanten vor, je nach Synthesetemperatur von 10.484 Å bis 10.552 Å (800 °C)^[10] oder von 10.48 Å bis 10.62 Å (1000 °C).^[11] Weiterhin ist die Variation der Gitterkonstanten mit einer beträchtlichen Phasenbreite bezüglich des Borgehaltes verbunden (10.48 Å: $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$; 10.62 Å: $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_{12}$). Stadelmaier et al. vermuteten als Ursache für die Vergrößerung der Gitterkonstanten bei zunehmendem Borgehalt^[10] den für die Strukturchemie der Übergangsmetallboride außergewöhnlichen Ersatz von isolierten, quadratisch-antiprismatisch koordinierten Boratomen durch B_2 -Paare. Zur eindeutigen Klärung der strukturchemischen Prinzipien für die Variation des Borgehaltes erfolgten daher Strukturanalysen auf der Basis von Einkristalldaten im gesamten Existenzbereich der τ -Phase.^[12] In Tabelle 1 ist ein Teil der Ergebnisse zusammengefaßt. Die Zusammensetzungen wurden aus der Verfeinerung der Besetzungs faktoren erhalten und stehen in Einklang mit den jeweiligen Synthesebedingungen (siehe Experimentelles).

Al-Atome gegen B_4 -Tetraeder – eine überraschende Substitutionsmöglichkeit in den τ -Boriden $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ und $\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$ **

Harald Hillebrecht* und Martin Ade

Die Festkörperchemie des Bors zeichnet sich durch ungewöhnliche Vielfalt aus, die hauptsächlich durch die Neigung des Bors zur homonuklearen Wechselwirkung und zur Bildung von Clustern bedingt ist.^[1] Isolierte Boratome werden normalerweise nur in metallreichen Boriden mit Verhältnissen $\text{M:B} > 2$ beobachtet. Hier bilden die dem kubischen Cr_{23}C_6 -Typ ($Fm\bar{3}m$, $cF112$)^[2] zuzuordnenden Phasen („ τ -Boride“) mit ca. 80 Verbindungen die mit Abstand größte Gruppe.^[3] Meist werden ternäre Verbindungen der Zusammensetzungen $\text{M}_{20}\text{M}'_3\text{B}_6$ oder $\text{M}_{21}\text{M}'_2\text{B}_6$ beobachtet, wobei die Mehrheitskomponente M häufig Ni oder Co ist, seltener Cr, Mn, Fe, Ru, Re oder Ir. Als Minderheitskomponente M' treten Hauptgruppenmetalle (Li, Mg, Al, Ga, In, Ge, Sn, Sb), Seltenerdmetalle (Er, Lu, Tm) oder ebenfalls Übergangsmetalle auf. Aber auch einige Carbide, Silicide,^[4] Germanide,^[4] Phosphide^[5] und binäre Boride (Fe_{23}B_6 ,^[6] Co_{23}B_6 ^[7]) konnten diesem Strukturtyp zugeordnet werden. Die Cha-

Tabelle 1. Ergebnisse der Strukturanalysen der τ -Boride im System Ni/Al/B: $\text{Ni}_{20+x}\text{Al}_{3-x}2\text{B}_{6+8y}$ (Zusammensetzung aus Verfeinerung der Besetzungs faktoren).

Zusammensetzung	Gitterkonstante	x	y
$\text{Ni}_{20.51(2)}\text{Al}_{2.49(2)}\text{B}_6$	10.4859(2)	0.51(2)	0 ^[a]
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$	10.5110(4)	0 ^[a]	0 ^[a]
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_{2.73(2)}\text{B}_{7.08(8)}$	10.5193(6)	0 ^[a]	0.13(2)
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_{2.40(4)}\text{B}_{8.4(2)}$	10.5689(2)	0 ^[a]	0.30(2)
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_{1.12(3)}\text{B}_{13.5(1)}$	10.5895(3)	0 ^[a]	0.94(2)
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_{1.19(3)}\text{B}_{13.2(1)}$	10.5922(6)	0 ^[a]	0.91(2)
$\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$	10.6167(3)	0 ^[a]	1 ^[a]

[a] Wert fixiert.

Bezogen auf den Cr_{23}C_6 -Typ repräsentiert $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ eine ternäre Ordnungsvariante (Abb. 1). Die beiden Ni-Lagen bilden eine NaCl-analoge Anordnung von Ni_8 -Würfeln (32f) und Ni_{12} -Kuboktaedern (48h). Die Al-Positionen befinden sich im Zentrum der Kuboktaeder (4a) und in vierfach überkappten Friauf-Polyedern (Abb. 2a), die dort entstehen, wo jeweils vier Dreiecksflächen der Kuboktaeder und vier Ecken der Würfel zusammentreffen (Lage 8c). Die Boratome (24e) sind quadratisch-antiprismatisch koordiniert und liegen jeweils zwischen den quadratischen Flächen von Kuboktaeder und Würfel. Ausgehend von $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ erklärt sich die Variation der Zusammensetzung durch zwei unterschiedliche Substitutionen der Al-Atome.

Bei zunehmendem Ni-Anteil wird ein Teil der Al-Atome auf der 4a-Lage durch Ni-Atome ersetzt: $\text{Ni}_{20+x}\text{Al}_{3-x}\text{B}_6$. Diese Art der Substitution ist bei τ -Boriden und τ -Carbiden sehr weit verbreitet.^[3] Da Nickel einen kleineren Atomradius hat (Al: 1.432 Å, Ni: 1.246 Å^[13]), führt dies auch zu einer kleineren Gitterkonstante. Für den von uns für einen Ein-

[*] Prof. Dr. H. Hillebrecht,^[+] Dr. M. Ade

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

[+] Neue Adresse:

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Fax: (+49) 0228-735660

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Prof. Dr. G. Thiele (Freiburg) für Unterstützung.

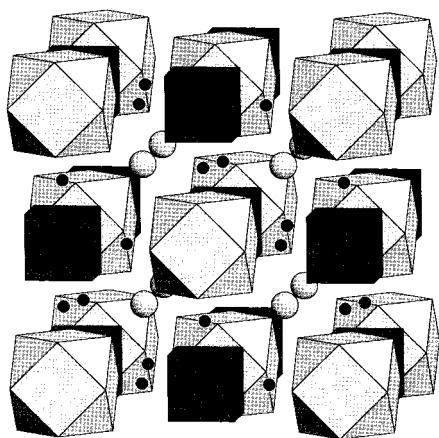


Abb. 1. Kristallstruktur des τ -Borids $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ mit Ni_{12} -Kuboktaedern (Ni_2 , 48 h), Ni_8 -Würfeln (Ni_1 , 32 f), Al_1 im Zentrum des Kuboktaeders (4 a), Al_2 als helle Kugeln (8 c) und B als dunkle Kugeln (24 e).

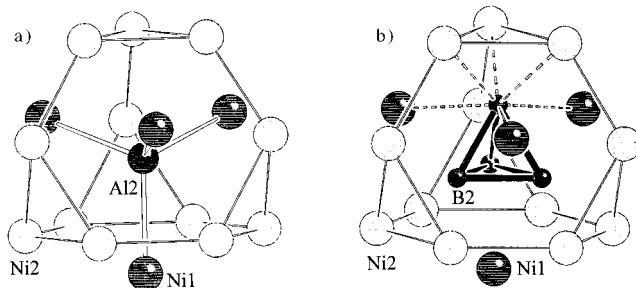


Abb. 2. Koordination um a) Al_2 in $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ [$\text{Al}-\text{Ni}$: $4 \times 2.411(1)$ Å, $12 \times 2.887(1)$ Å] sowie um b) B_4 -Tetraeder in $\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$ [$\text{B}-\text{B}$: $3 \times 1.681(15)$ Å; $\text{B}-\text{Ni}$: $3 \times 2.093(8)$ Å, $3 \times 2.269(6)$ Å].

kristall beobachteten maximalen Substitutionsgrad von 51(2)% resultiert eine Gitterkonstante von $10.4859(2)$ Å. Bei vollständiger Substitution würde die Zusammensetzung $\text{Ni}_{21}\text{Al}_2\text{B}_6$ vorliegen, der Minimalwert der Gitterkonstante spricht aber gegen die Möglichkeit des vollständigen Ersatzes.

Die Variation des Borgehaltes wird durch einen anderen Substitutionsmechanismus erreicht, der in der Festkörperchemie präzedenzlos ist. Bei den Strukturbestimmungen auf der Basis von Einkristalldaten zeigte sich, daß die nach einem 4 + 12-Muster koordinierten Al-Atome auf der Lage 8c durch B_4 -Tetraeder ersetzt werden (Abb. 2b). Dieser Ersatz erfolgt kontinuierlich, d. h. die Elektronendichte auf der Lage 8c nimmt mit Vergrößerung der Gitterkonstante und zunehmendem Borgehalt ab, während gleichzeitig ein neues Maximum der Restelektronendichte auf einer 32 f-Lage mit $x \approx 0.194$ erscheint. Bei Besetzung dieser 32 f-Lage durch Bor stehen die Unterbesetzung der 8c-Position des Aluminiums und die Besetzung der 32 f-Lage in einem Verhältnis von ungefähr 1:4. Bei der maximalen Gitterkonstante von $10.6167(3)$ Å ist die Elektronendichte auf der 8c-Lage gänzlich verschwunden, die 32 f-Lage kann als vollständig durch Bor besetzt verfeinert werden. Damit resultiert als Endglied für die Mischkristallreihe $\text{Ni}_{20}\text{Al}_{3-2y}\text{B}_{6+8y}$ mit $y = 1$ die Zusammensetzung $\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$. Beide Substitutionsmuster sind in Tabelle 2 dargestellt. Die mit der Substitution von Al durch

Ni und B_4 -Tetraeder einhergehenden Änderungen der Gitterkonstante können mit den von W. Biltz für die Elemente hergeleiteten Volumeninkrementen^[14] beschrieben werden. Auch die experimentellen Bedingungen stützen den beschriebenen Substitutionsmechanismus, da auf der borreichen Seite borhaltige Nebenprodukte dann beobachtet werden, wenn das $\text{Ni}:\text{B}$ -Verhältnis kleiner als 20:14 ist.

Die Existenz von B_4 -Tetraedern im τ -Borid $\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$ erscheint auf den ersten Blick ungewöhnlich, ist aber mit den strukturchemischen Verhältnissen sehr gut vereinbar, da sich B_4 -Tetraeder und überkapptes Friauf-Polyeder in idealer

Tabelle 2. Darstellung der beiden unterschiedlichen Substitutionsmöglichkeiten in $\text{Ni}_{20+x}\text{Al}_{3-x-2y}\text{B}_{6+8y}$.

Zusammensetzung	48h	32f	4a	8c	24e
$\text{Ni}_{21}\text{Al}_2\text{B}_6$	Ni_{12}	Ni_8	Ni ↑ x	Al_2	B_6
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$	Ni_{12}	Ni_8	Al ↓ y	Al₂	B_6
$\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$	Ni_{12}	Ni_8	Al	(B₄)₂	B_6

Weise ergänzen. Die B-B-Abstände innerhalb des B_4 -Tetraeders sind mit $1.681(15)$ Å ähnlich wie in B_4Cl_4 (1.65 Å)^[15] und $(t\text{Bu})_4\text{B}_4$ (1.71 Å),^[16] den bislang einzigen Verbindungen, in denen B_4 -Tetraeder durch eine Strukturanalyse nachgewiesen wurden. Die Ni-B-Abstände von 2.09 Å und 2.27 Å gleichen den Werten binärer Boride des Nickels (Ni_4B_3 ,^[17] NiB)^[18]. Außerdem werden auf diese Weise die sehr kleinen Abstände von 2.41 Å zwischen dem Al-Atom im Zentrum des Friauf-Polyeders und dem überkappenden Ni-Atom vermieden (Abb. 2).

Während für die Elemente der Gruppe 14 und die schwereren Homologen der Gruppe 13 Tetraeder in Festkörpern wohlbekannt und strukturchemisch charakterisiert sind (z. B. Zintl-Phasen^[19] mit Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb), wurden B_4 -Tetraeder bisher nur in den Molekülverbindungen B_4Cl_4 und $(t\text{Bu})_4\text{B}_4$ eindeutig durch Strukturanalysen bestätigt. Die Bildung von B_4 -Tetraedern belegt für Bor den ausgeprägten Trend zur homonuclearen Aggregation in Festkörperstrukturen.

Die strukturchemische Charakterisierung der Substitutionsmöglichkeiten bei den τ -Phasen ist auch für die Anwendung von Bedeutung, da τ -Boride bei der Härtung metallischer Werkstoffe durch Boridierung^[20] und bei Compositen aus duktilen Legierungen und den extrem harten Übergangsmetallboriden^[21] eine entscheidende Rolle spielen. Außerdem zeigt das Beispiel der B_4 -Tetraeder in $\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$, daß die Stabilisierung von ungewöhnlichen Baugruppen nicht nur wie in der Molekülchemie mit speziellen Liganden, sondern bei optimalen strukturchemischen Voraussetzungen auch in einem Kristallverband erfolgen kann.

Experimentelles

Die τ -Phasen im System Ni/Al/B wurden durch Umsetzung der Elemente bei 1200 – 1300 °C (Ar-Schutzgas, Korund-Tiegel), langsames Abkühlen auf 1000 °C und Abschrecken auf Raumtemperatur erhalten. Die Charakterisierung erfolgte röntgenographisch mit Pulvermethoden. Als Randphasen wurden NiAl , Ni_4B_3 , Ni_2B und NiB nachgewiesen. Der maximale Borgehalt ist deutlich temperaturabhängig. So wandelt sich eine borreiche Probe

($a = 10.62 \text{ \AA}$) durch Tempern bei 900°C in ein borärmeres τ -Borid ($a = 10.56 \text{ \AA}$), NiB und eine noch unbekannte, vermutlich ternäre Phase um. (Dies würde die unterschiedlichen Befunde von Kuz'ma et al. und Stadelmaier et al. bestätigen.) Für Strukturanalysen geeignete Einkristalle wurden nur erhalten, wenn ein leichter Al-Überschuss vorlag, der offensichtlich im Sinne eines Flußmittels wirkt. Aus dem Schmelzregulus ließen sich dann unregelmäßig geformte, luftstabile, metallisch glänzende Einkristalle isolieren.

Eingegangen am 26. Juni,
veränderte Fassung am 19. November 1997 [Z10602]

Stichwörter: Aluminium • Bor • Boride • Nickel • Strukturaufklärung

- [1] a) „Borides: Solid State Chemistry“: T. Lundström in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, Großbritannien 1994; b) *Boron and Refractory Borides* (Hrsg.: V. I. Matkovich), Springer, Berlin, 1977.
- [2] A Westgren, *Nature* **1933**, 132, 480–481.
- [3] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM, Metals Park, OH USA, 1985.
- [4] A. V. Gribanov, Yu. D. Seropgin, *J. Alloys Compd.* **1994**, 204, L9–11.
- [5] a) M. Andersson-Söderberg, Y. Andersson, *J. Solid State Chem.* **1990**, 85, 315–317; b) V. Keimes, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 35–38.
- [6] Y. Khan, H. Wibbeke, *Z. Metallkde.* **1991**, 82, 703–706.
- [7] M. Ade, Dissertation, Universität Freiburg, 1997.
- [8] W. Jung, *Z. Kristallogr.* **1980**, 151, 113–120.
- [9] H. H. Stadelmaier, H. H. Davis, H. K. Manaktala, E.-T. Henig, *Z. Metallkde.* **1989**, 80, 370–373.
- [10] a) H. H. Stadelmaier, A. C. Fraker, *Metall* **1962**, 16, 212–215; b) H. H. Stadelmaier, R. A. Draughan, G. Hofer, *Z. Metallkde.* **1963**, 54, 640–644.
- [11] N. F. Chaban, Y. B. Kuz'ma, *Inorg. Mater.* **1973**, 9, 1886–1888.
- [12] Angaben zur Strukturanalyse der τ -Phasen im System Ni/Al/B: Unregelmäßige, metallisch glänzende Polyeder $0.04 \times 0.04 \times 0.04 \text{ mm}$; kubisch; Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ – Nr. 225; Mo $K\alpha$ -Strahlung; Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphit-Monochromator; $\omega/2\theta$ -Scan; $T = 293 \text{ K}$; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Cr_{23}C_6 -Typ als Startmodell (Programm SHELXL-93, G. Sheldrick, Göttingen 1993), alle Atome anisotrop mit Ausnahme der B-Atome in $\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$; Lorentz- und Polarisationskorrektur; empirische Absorptionskorrektur nach der Psi-Scan-Methode. – $\text{Ni}_{20.51(2)}\text{Al}_{2.49(2)}\text{B}_6$: $a = 10.4859(2) \text{ \AA}$, $V = 1153.0 \text{ \AA}^3$, $2^\circ < \theta < 35^\circ$, 717 Meßwerte; 160 unabhängige Reflexe mit $I > 0$; $\mu = 32.71 \text{ mm}^{-1}$, $0.529 > t > 0.414$; 15 freie Parameter; $R1(F) = 0.014$ (157 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $wR2(I) = 0.032$; $+0.64/-0.90 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, $\text{Ni1: } x = 0.38254(2)$, $\text{Ni2: } x = 0.16938(2)$, $\text{B1: } x = 0.2733(3)$. – $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$: $a = 10.5110(4) \text{ \AA}$, $V = 1161.3 \text{ \AA}^3$, $2^\circ < \theta < 40^\circ$; 882 Meßwerte; 217 unabhängige Reflexe mit $I > 0$; $\mu = 31.37 \text{ mm}^{-1}$, $0.653 > t > 0.478$; 14 freie Parameter; $R1(F) = 0.073$ (193 Reflex mit $I > 2\sigma(I)$), $wR2(I) = 0.033$; $+1.90/-0.90 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, $\text{Ni1: } x = 0.38241(4)$, $\text{Ni2: } x = 0.16950(4)$, $\text{B1: } x = 0.2739(6)$. – $\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$: $a = 10.6167(3) \text{ \AA}$, $V = 1176.2 \text{ \AA}^3$, $2^\circ < \theta < 40^\circ$; 1040 Meßwerte; 208 unabhängige Reflexe mit $I > 0$; $\mu = 30.73 \text{ mm}^{-1}$, $0.746 > t > 0.546$; 16 freie Parameter; $R1(F) = 0.024$ (176 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $wR2(I) = 0.065$; $+3.30/-1.43 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ (*Lage 4b, vermutlich Artefakt als Folge der nicht optimalen Kristallqualität (breite Reflexprofile), auf dieser Lage konvergiert kein Atom), $\text{Ni1: } x = 0.37978(4)$, $\text{Ni2: } x = 0.16903(3)$, $\text{B1: } x = 0.2758(7)$, $\text{B2: } x = 0.1940(5)$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlümm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408417 ($\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$), -408418 ($\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$) und -408419 ($\text{Ni}_{20.5}\text{Al}_{2.5}\text{B}_6$) angefordert werden.
- [13] W. P. Pearson, *The Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [14] W. Biltz *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss, Leipzig, 1934.
- [15] D. Thierry, Dissertation, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 1992.

- [16] T. Menneke, P. Paetzold, R. Boese, D. Blaser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 199–201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 172–174.
- [17] S. Rundquist, S. Pramatus, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 191–194.
- [18] S. Rundquist, *Acta Chem. Scand.* **1959**, 13, 1193–1208.
- [19] a) M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, 39, 943–946; b) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 135–154; c) S. M. Kauzlarich, *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions*, VCH, New York, 1996; d) H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742–760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 725–743.
- [20] a) R. Telle, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, 22, 93–99; b) E. Lugscheider, H. Reimann, R. Pankert, *Metall* **1982**, 36, 247–251.
- [21] C. B. Finch, P. F. Becher, M. K. Ferber, V. J. Tennery, C. S. Yust, *J. Cryst. Growth* **1982**, 58, 647–655.

Deprotoziertes 2,3:5,6-Dibenzo-7-aza-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien, eine Nitridostickstoffquelle durch Abspaltung von Anthracen: Synthese eines Iodo(nitrido)chrom(vi)-Komplexes**

Daniel J. Mindiola und Christopher C. Cummins*

Nitride sind eine bedeutende Verbindungsklasse in der Chemie der Festkörper^[1, 2] und der Lösungen.^[3] Ein gebräuchliches Edukt für das sechs Valenzelektronen aufweisende N^- -Ion, das isoelektronisch mit einem Sauerstoffatom ist, ist das Azidion.^[3] Ein typisches Beispiel für die Herstellung eines Nitrids aus einem Azid ist die klassische Synthese von $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}_3(\text{bpy})]$.^[4] Zur Erzeugung eines Nitrids aus einem Azid ist ein Zwei-Elektronen-Donor erforderlich. Demzufolge verlaufen Synthesen in der Regel dann erfolgreich, wenn ein d^n -Metallzentralatom ($n \geq 2$) verwendet wird, so daß das entstehende Nitrid d^{n-2} -Konfiguration aufweist. Die Oxidation des Zentralatoms erfolgt gleichzeitig mit der Stickstoffabspaltung. Azide haben jedoch als Edukt für Nitride Nachteile: Einerseits sind viele Azide explosiv und, wie z. B. Natriumazid, in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich, andererseits fehlt eine sterische Schutzwirkung, was zu mehrfachen oder unselektiven Substitutionen führen kann.

Bei Untersuchungen zur Organometallchemie von Chrom(vi)-Verbindungen^[5, 6] benötigten wir das Iodidnitrid $[\text{Cr}(\text{I})(\text{N})(\text{NRAr}_\text{F})_2]$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$, $\text{Ar}_\text{F} = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{FMe}$).

[*] Prof. Dr. C. C. Cummins, D. J. Mindiola
Department of Chemistry, Room 2–227
Massachusetts Institute of Technology
77 Massachusetts Ave., Cambridge, MA, 02139-4307 (USA)
Fax: (+1) 617-253-7030
E-mail: ccummins@mit.edu

[**] C. C. Cummins dankt für Förderung durch ein Packard Foundation Fellowship (1995–2000), ein Alfred P. Sloan Foundation Fellowship (1997–2000), einen National Science Foundation CAREER Award (CHE-9501992), einen 3M Innovation Fund Award (1996–1997), einen DuPont Young Professor Award (1995–1998) und einen Union Carbide Innovation Recognition Award (1996–1997). Dr. W. M. Davis, Dr. A. L. Odom und Dr. R. Baumann danken wir für Hilfe.