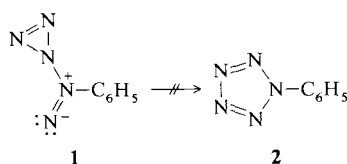


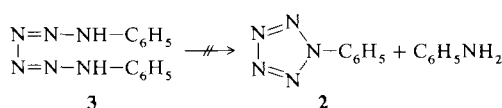
Pentazol und andere Stickstoffringe

Von Rudolf Janoschek*

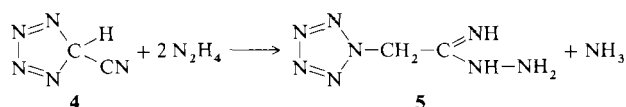
Obwohl durchaus nicht mehr ganz taufersch, hat die Geschichte der Pentazole noch immer kein Ende und gehört somit zu den ältesten Dauerbrennern der Chemie. Im Jahr 1903 fing es an, als Hantzsch^[1] vergeblich versuchte, Benzoldiazoniumazid **1** in Phenylpentazol **2** umzulagern. Dimroth und de Montmollin^[2] hatten 1910 ebenfalls kein Glück,



als sie aus einer Kette von sechs Stickstoffatomen (**3**) Phenylpentazol **2** gewinnen wollten. Im Jahr 1915 schien dann der



Erfolg in greifbare Nähe gerückt zu sein, als Lifschitz^[3] glaubte, aus Tetrazolcarbonitril **4** Pentazolylessigsäureamidrazon **5** hergestellt zu haben. Aber noch im gleichen Jahr



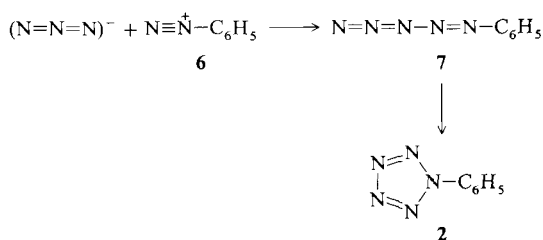
kam die Antwort von Curtius et al.^[4] mit dem Titel „Die sogenannten Pentazol-Verbindungen von Lifschitz“. Mit deutlichen Worten wurde nicht gespart: „Ein derartiger Reaktionsverlauf wäre im höchsten Grade überraschend ... Lifschitz glaubt die Richtigkeit seiner Auffassung „mit vollkommener Sicherheit“ folgern zu müssen ... ohne weitere Prüfung in das Reich des Unmöglichen zu verweisen ... daß alle seine Beobachtungen und Folgerungen auf Irrtum beruhen ... von Pentazolen keine Rede sein kann.“

Disput, Unverständnis und Mißerfolg sind den Pentazolen also regelrecht in die Wiege gelegt worden. Das Strafgericht von Curtius hatte seine Wirkung nicht verfehlt, denn es verging fast ein halbes Jahrhundert, bis man die Suche nach dem Pentazol wieder wagte. Huisgen und Ugi^[5] lösten deshalb bereits ein „klassisches Problem“, als sie 1956 durch die Vereinigung des Benzoldiazonium-Ions **6** mit dem Azid-Ion zum Benzoldiazoazid **7** und dessen Ringschluß das Phenylpentazol **2** nachweisbar erzeugen konnten.

[*] Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

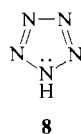
[**] Für die Azidstruktur wurde früher ein Dreiring angenommen, was auch am Curtius-Denkmal in Heidelberg dokumentiert ist.

Die erste Strukturbestimmung an einem Pentazol durch Röntgenbeugung gelang 1983 Dunitz und Wallis^[6]. Die



N-N-Bindungslängen im Fünfring erwiesen sich mit 1.31–1.35 Å als nicht sehr unterschiedlich und liegen zwischen den Standardwerten von N–N = 1.449 und N=N = 1.252 Å, was als deutliches Anzeichen für einen aromatischen Ring mit sechs π -Elektronen gewertet werden kann.

Mit diesen Kenntnissen ist die Geschichte der Pentazole jedoch keinesfalls beendet, ganz im Gegenteil, es ist jetzt erst recht nicht zu verstehen, warum die Stammverbindung der Pentazole, HN₅, **8**, bis heute unbekannt ist. Schließlich han-



delt es sich dabei um das Endglied einer wohlbekannten Reihe, die mit Pyrrol beginnt und mit Tetrazol verfrüht abbricht. Vielleicht kann hier die Theorie weiterhelfen.

Das Interesse der Quantenchemie an Pentazol ist durch Ferris und Bartlett^[7] erst kürzlich geweckt worden. Sie nutzten ab-initio-Rechenverfahren wie die *Many-Body Perturbation Theory* n -ter Ordnung, abgekürzt MBPT(n), deren bekannte Variante die *Møller-Plesset-Störungstheorie* n -ter Ordnung, MP n , ist. Beim MBPT(n)-Verfahren werden *alle* Terme zu einer vorgegebenen endlichen Ordnung n für die Elektronenkorrelation berücksichtigt. In der *Coupled-cluster* (CC)-Theorie hingegen werden gewisse Beiträge aus dem MBPT-Formalismus für *alle* Ordnungen n aufsummiert. Mit dem DZP-Basisatz erbrachten diese Verfahren für cyclisches HN₅, **8**, das C_{2v}-Symmetrie hat, die zu erwartenden Strukturparameter und den Nachweis eines Minimums auf der Energiehyperfläche. Die Energiebarriere für den möglichen Zerfall in HN₃ + N₂ wird auf MBPT(2)-Niveau mit 19.8 kcal mol⁻¹ angegeben.

Die im Titel von Lit.^[7] gestellte Frage „Does it exist?“ kann damit natürlich noch nicht endgültig beantwortet werden. Das MBPT-Verfahren liefert erfahrungsgemäß zu hohe Energiebarrieren, was später in diesem Highlight am N₄-Molekül demonstriert werden wird. Um über die kinetische Stabilität von **8** genauer urteilen zu können, müßten auch andere Rechenverfahren wie MP2, MP4, CC oder MCSCF-CI angewendet werden. Ich lege deshalb selbst Hand an, um die Unsicherheit der Zerfallsbarriere von 19.8 kcal mol⁻¹ abzuschätzen. In Tabelle 1 sind einige Resultate aufgeführt.

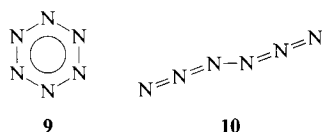
Tabelle 1. Aktivierungsbarriere ΔE [kcal mol⁻¹] inklusive Nullpunktschwingungskorrektur für den Zerfall $\text{HN}_5 \rightarrow \text{HN}_3 + \text{N}_2$ nach mehreren Rechenverfahren.

Rechenverfahren [a]	ΔE
HF/6-31G *	36.9
MP2/6-31G *	13.7
MP4/6-31G *	18.9
MBPT(2)/DZP [7]	19.8
CCSD/6-31G *	20.9

[a] Die Rechnungen mit der 6-31G*-Basis wurden mit dem Programm GAUSSIAN 92 durchgeführt.

Wird Elektronenkorrelation berücksichtigt, schwankt die Barrierenhöhe zwischen 13.7 und 20.9 kcal mol⁻¹, was die kinetische Stabilität in Frage stellen kann. Ferner darf die Hyperfläche für den Triplettzustand nie außer acht gelassen werden, denn sie könnte Energiebarrieren durchdringen, was zu spinverbotenen Prozessen (Intersystem Crossing) und somit zu weiteren Zerfallsmöglichkeiten führen kann. Nur eines ist sicher: Die Theorie hat hier den ersten Zug gemacht, und der nächste wird vom Experiment erwartet. Matrixisolation hat schon für manche Überraschung gesorgt.

Ähnlich dramatisch wie die Geschehnisse um die Pentazole verliefen die vergeblichen Anstrengungen zum Nachweis eines Stickstoff-Sechsrings. Erste Rechnungen wurden in den frühen siebziger Jahren durchgeführt. Im Jahr 1980 fanden Vogler et al.^[8] Hinweise dafür, daß bei UV-Bestrahlung von *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] in der Matrix N₆ abgespalten wird, das nur bei tiefen Temperaturen stabil ist. Als Strukturvorschlag für N₆ kam damals nur Hexaazabenzol **9** in Frage. Diese Nachricht löste eine wahre Flut von quantenchemischen Rechnungen aus, insbesondere weil **9** als isoelektronische Verbindung zu Benzol ebenfalls eine aromatische Stabilisierung aufweisen mußte. Die Rechnungen eines Jahrzehnts erbrachten alle nur denkbaren Ergebnisse: Hexaazabenzol hat D_{6h}-Symmetrie, ... hat D_{3h}-Symmetrie, ... existiert nicht, denn **9** ist Übergangsstruktur des Stickstoffaustausches bei 3 N₂. Es waren Bartlett et al.^[9], deren neueste MBPT-Rechnungen alle vorangegangenen Bemühungen entwerteten. Nach ihnen gibt es kein Hexaazabenzol, denn diese

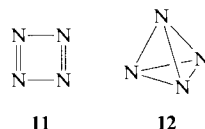


Atomanordnung (D_{6h}) weist zwei imaginäre Frequenzen für Schwingungen auf, die aus der Molekülebene herausführen. Die naive Betrachtungsweise und ihre Folgerung, daß alle cyclischen Verbindungen mit sechs π -Elektronen aromatisch stabilisiert sein müssen, haben bereits Shaik et al.^[10] überzeugend widerlegt. Die Idee, daß Voglers N₆ das Diazid **10** sein könnte, das nach neueren Rechnungen^[11] 35 kcal mol⁻¹ stabiler ist als **9**, wurde in den vergangenen zehn Jahren immer wieder bekräftigt.

Nachdem die Geburt von Stickstoff-Fünfringen erst nach langen Wehen erfolgte und ein Stickstoff-Sechsring jetzt sogar von der Theorie angezweifelt wird, seien nun noch Stickstoff-Dreiringe und -Vierringe ins Visier genommen. Im Jahr

1977 wurde Triaziridin N₃H₃ entdeckt, das in geringer Menge als Komplex an einem Zeolithkristall entstanden war. Röntgenbeugung bestätigte die Ringstruktur^[12]. Neuere quantenchemische ab-initio-Rechnungen lassen vermuten, daß diese Verbindung auch in freier Form existieren könnte, denn dem Stickstoff-Dreiring entspricht ein Minimum auf der Energiehyperfläche^[13]. Die Autoren dieser Publikation üben aber auch an ihrer eigenen Arbeit treffende Selbstkritik, die für die meisten hier erwähnten theoretischen Untersuchungen gilt: „... but we must do more work to understand the kinetic lability of these compounds.“

N₄ ist in Form der zu Cyclobutadien isoelektronischen Stickstoffverbindung **11** in der SCF-Näherung deutlich stabiler als Tetraazatetrahedran **12**. Die Berücksichtigung der



Elektronenkorrelation kehrt die energetische Reihenfolge um^[9]. Deshalb und wegen der Homologie zum bekannten tetraedrischen P₄ wurde **12** mehr Aufmerksamkeit geschenkt als **11**. Nach der bisher gründlichsten theoretischen Untersuchung, die wurde von Lee und Rice^[14] durchgeführt, wäre beim Zerfall $\text{N}_4 \rightarrow 2\text{N}_2$ eine beträchtliche Barriere von 61 kcal mol⁻¹ zu überwinden. Die Autoren nutzten den Spielraum sowohl beim Basissatz (DZP, [4s, 3p, 2d, 1f]) als auch bei den Rechenmethoden (CASSCF, MP2, CC), um anhand der unterschiedlichen Resultate die weniger geeigneten Rechenmethoden von den besseren zu trennen. Die Energiebarriere für den Zerfall erniedrigte sich dabei von 80 auf 61 kcal mol⁻¹. Bartlett et al.^[9] geben mit 79 kcal mol⁻¹ aus einer einzigen MBPT-Rechnung einen ziemlich hohen Wert an, der darauf schließen läßt, daß die mit dem MBPT-Verfahren berechneten Energiebarrieren systematisch zu groß ausfallen und die kinetische Stabilität deshalb bei allen hier genannten Verbindungen etwas überzeichnet wird. Die auch noch mit 61 kcal mol⁻¹ hohe Barriere für den N₄-Zerfall sollte aber nicht zu einer verfrühten Euphorie führen^[9], denn die Triplett-Hyperfläche durchschneidet diese Barriere weit unten^[14], wie in Abbildung 1 zu sehen ist. Ein schneller spinverbotener Prozeß (zweimaliges Intersystem Crossing) kann

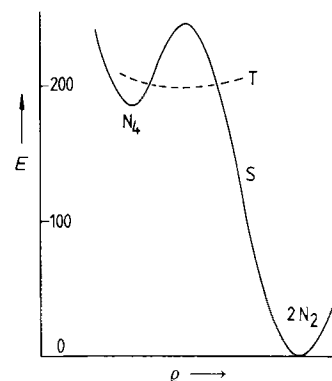


Abb. 1. Energieprofil E [kcal mol⁻¹] für den Zerfall von N₄(T_g) in 2N₂ über der Reaktionskoordinate q . Volle Linie: Singulettzustand (S); unterbrochene Linie: Triplettzustand (T) (nach [14]).

daher die Existenz eines N_4 zunichte machen. Als Randbemerkung sei die Zerfallsbarriere von nur 1 kcal mol^{-1} erwähnt, die man mit der semiempirischen AM1-Methode erhält.

Der Streifzug durch das Gebiet der Stickstoffringe soll nicht beendet werden, ohne die neuesten Kandidaten für einen experimentellen Nachweis zu nennen. Für Bipentazol N_5-N_5 ^[7] und Octaazacuban N_8 ^[9] wurden jeweils die Minima auf den Energiehyperflächen lokalisiert und Strukturdaten angegeben.

Haben Stickstoffringe oder -käfige irgendeine interessante Eigenschaft, die Anstrengungen hinsichtlich ihrer Synthese lohnenswert erscheinen lassen? Zur Beantwortung dieser Frage sei ein Blick auf die Reaktionsenergien beim Zerfall in N_2 geworfen. Beim Zerfall von N_4 werden 93 und beim Zerfall von N_8 $112 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro N_2 -Einheit frei. So hohe Energiedichten machen diese hypothetischen Verbindungen zu vielversprechenden Raketentreibstoffen. Die Theorie sagt für N_8 sogar eine größere Effizienz voraus als für das herkömmliche Treibstoffsystem, das auf H_2 und O_2 basiert.

In diesem kurzen Bericht sollte aufgezeigt werden, wie weit die Theorie durch ab-initio-Rechnungen auf dem Gebiet der Stickstoffringe bereits vorgestoßen ist. Wenn auch

die errechneten Moleküleigenschaften noch ergänzungs- und verbesserungswürdig sind, ergibt sich doch schon ein ziemlich klares Bild. Stickstoffringe und vor allem -käfige sind extrem energiereiche und kinetisch labile Systeme. Im Vergleich dazu ist die Ausbeute von experimenteller Seite bisher noch recht gering. Bei N_3H_3 und N_6 handelt es sich um unbeabsichtigte Zufallstreffer. Gezielte photochemische Untersuchungen unter Matrixbedingungen könnten sicherlich noch manche Überraschung ans Licht bringen.

- [1] A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 2056.
- [2] O. Dimroth, G. de Montmollin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 2904.
- [3] J. Lifschitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, 48, 410.
- [4] T. Curtius, A. Darapsky, E. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, 48, 1614.
- [5] R. Huisgen, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 705; *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2914.
- [6] J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 16, 910.
- [7] K. F. Ferris, R. J. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8302.
- [8] A. Vogler, R. E. Wright, H. Kunkely, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 717.
- [9] W. J. Lauderdale, J. F. Stanton, R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1173.
- [10] S. S. Shaik, P. C. Hiberty, J. M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 363.
- [11] M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6923.
- [12] Y. Kim, J. W. Gilje, K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7057.
- [13] D. H. Magers, E. A. Salter, R. J. Bartlett, C. Salter, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3435.
- [14] T. J. Lee, J. E. Rice, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 1215.

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

30-Jahre-Aufsatzregister – zum Sonderpreis –

Viele Aufsätze der Angewandten Chemie sind Klassiker geworden. Um den Zugriff auf diese wichtigen Dokumente der rasanten Entwicklung unseres Fachs zu erleichtern, wurde das 30-Jahre-Register geschaffen. Dieses Register, das Wörter- und Geschichtsbuch zugleich ist, bietet Ihnen:

1. Ein Verzeichnis aller Autoren mit Kennzeichnung der Hauptautoren und Angabe des Aufsatztitels in Englisch.
2. Ein englisches Stichwortregister mit den Hauptautoren als Schlüsselinformation.
3. In beiden Teilregistern die vollständige Information über Erscheinungsjahr sowie erste und letzte Seitenzahl des Aufsatzes in der deutschen und der englischen Ausgabe.

Wenn Sie noch nicht über ein Exemplar des 30-Jahre-Aufsatzregisters verfügen, sollten Sie jetzt rasch zugreifen. Um unser Lager zu räumen, bieten wir das Register zum reduzierten Preis von DM 48.– (plus Versandkosten) an. Bestellungen werden nach Eingang bearbeitet. Bestellen Sie bitte telefonisch oder schriftlich bei der Redaktion **ANGEWANDTE CHEMIE, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim, Tel. 0 62 01/6 06-3 15, Telefax 0 62 01/6 06-3 28.**