

Die aufregende Chemie des Tetraazidomethans**

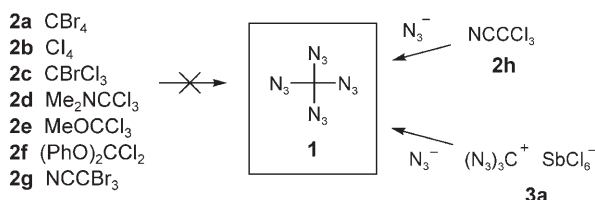
Klaus Banert,* Young-Hyuk Joo, Tobias Rüffer, Bernhard Walfort und Heinrich Lang

Professor Adalbert Maercker zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Chemie der „isozentrischen“ Polyazide hat in den letzten Jahren eine Renaissance erfahren.^[1] Zahlreiche homoleptische Azide^[2a–g] des Typs $M(N_3)_n$ sowie daraus ableitbare Salze^[2g–i] wurden hergestellt und charakterisiert, um die Eigenschaften hochenergetischer Stoffe zu untersuchen. Erstaunlicherweise ist das organische Tetraazidomethan (**1**) bisher nicht synthetisiert worden, obwohl die Struktur dieser Verbindung bereits auf dem B3LYP/6-311 + G*-Niveau berechnet wurde.^[3] Die Eigenschaften des Triazidomethans,^[4] das durch schlichte nucleophile Substitution aus Bromoform zugänglich ist,^[4,5] lassen erwarten, dass **1** hochexplosiv sein sollte und dass die Isolierung dieses homoleptischen Azids eine Herausforderung sein wird. Wir berichten hier über zwei Syntheserouten für **1** und über einige zum Teil überraschende Folgereaktionen der Titelverbindung.

Unsere Bemühungen, **1** aus den Halogenverbindungen **2a–c** zu erzeugen, waren erfolglos (Schema 1).^[6] Auch die Umsetzungen der Donor- oder Acceptor-substituierten Vorstufen **2d–g**^[7] mit diversen Azid-Übertragungsreagentien lieferten keinen Hinweis auf die Bildung von **1**.^[6] Beispielsweise ergaben **2f** und Natriumazid in 86 % Ausbeute Diazido(diphenoxy)methan, das aber nicht in **1** umgewandelt

werden konnte. Dagegen führte die Einwirkung von Natriumazid auf **2h** in Acetonitril (50 °C/18 h) nach Aufarbeitung (Verdünnen mit Wasser, Extraktion mit *n*-Pentan und Trocknen) und Zugabe von Cyclooctin^[8] (–20 °C/5 h) sowie chromatographischer Abtrennung zum Abfangprodukt **4b** mit 5 % Ausbeute (Schemata 1 und 2). Bei einer kürzeren Reaktionszeit mit Cyclooctin kann die Zwischenstufe **4a** in 4 % Ausbeute erhalten werden, die ebenso wie **4b** nicht nur durch die üblichen Spektroskopiemethoden, sondern auch mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (Abbildung 1).^[9] Die Isolierung von **1** als farblose Flüssigkeit (siehe **Sicherheitshinweise**) gelingt, wenn nach der Umsetzung von **2h** mit Natriumazid und der Aufarbeitung eine Abtrennung durch präparative Gaschromatographie (gepackte 1-m-Säule OV 101, 80 °C) vorgenommen wird.^[10] Für **1** schätzen wir einen Siedepunkt um 165 °C ab, weil die



Schema 1. Versuche zur Synthese von Tetraazidomethan (**1**).

[*] Prof. Dr. K. Banert, Y.-H. Joo
Lehrstuhl für Organische Chemie
Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)
Fax: (+49) 371-531-21229
E-Mail: klaus.banert@chemie.tu-chemnitz.de
Homepage: <http://www.tu-chemnitz.de/chemie/org>
Dr. T. Rüffer,^[†] Dr. B. Walfort,^[†] Prof. Dr. H. Lang^[†]
Lehrstuhl für Anorganische Chemie
Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)

[†] Einkristallröntgenstrukturanalysen.

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. M. Hagedorn und Dr. J. Lehmann für die Unterstützung bei spektroskopischen Untersuchungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

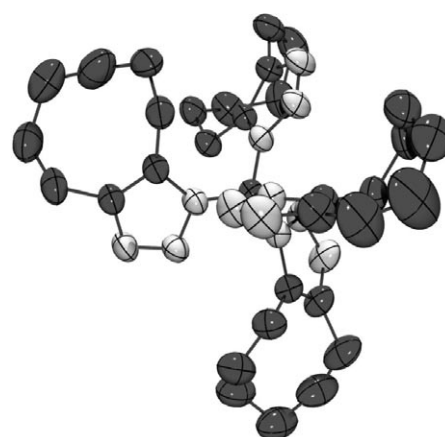
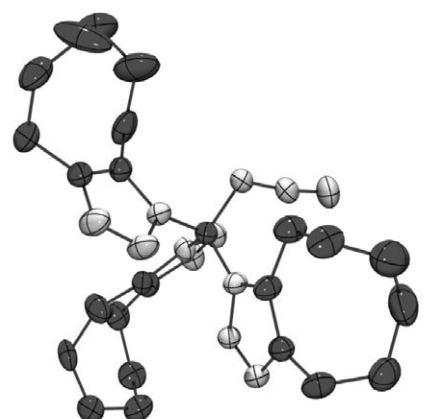


Abbildung 1. Molekülstrukturen der Cycloaddukte **4a** (oben) und **4b** (unten).

gaschromatographische Retentionszeit zwischen den Werten für *n*-Nonan und *n*-Decan liegt. Bei der spektroskopischen Charakterisierung von **1** (Tabelle 1) weisen die GC-MS(EI)-

Tabelle 1: Ausgewählte physikalische Daten der Titelverbindung **1** sowie der weiteren Azide **3a**, **5** und **7**.^[a]

1: farblose, hochexplosive Flüssigkeit; IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 2125 cm⁻¹; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 102.5 ppm (s); ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 103.5 ppm (s); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 101.7 ppm (s); ¹⁵N-NMR (CD₃CN): δ = -276.7 (d, ¹J = 15.6 Hz, N_α), -145.1 (d, ¹J = 6.9 Hz, N_γ), -143.3 ppm (dd, ¹J = 15.6 Hz, ¹J = 6.9 Hz, N_β); GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 138 (60) [M-N₃]⁺, 54 (84), 42 (100); HR-MS (ESI): *m/z*: 180.0812 (ber. 180.0801).

3a: ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 176.6 ppm (s); ¹⁵N-NMR (CD₃CN): δ = -239.8 (d, ¹J = 16.9 Hz, N_α), -157.9 (dd, ¹J = 16.9 Hz, ¹J = 4.6 Hz, N_β), -116.6 ppm (d, ¹J = 4.6 Hz, N_γ).

5: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 161.6 ppm (s); ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 162.6 ppm (s); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 160.3 ppm (s); ¹⁵N-NMR (CD₃CN): δ = -257.3 (d, ¹J = 15.5 Hz, N_α), -145.5 (dd, ¹J = 15.5 Hz, ¹J = 5.5 Hz, N_β), -137.9 ppm (d, ¹J = 5.5 Hz, N_γ).

7: ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 106.5 ppm (s).

[a] Die Daten der Produkte **4a,b**, **6**, **8**, **9a,b** und **10a,b** sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst. ¹³C-NMR: 100.6 MHz, s (Singulett) bezieht sich jeweils auf das Fehlen von ¹³C, ¹H-Kopplungen. ¹⁵N-NMR: 40.5 MHz, CH₃NO₂ als externer Standard, δ -Werte aus Messungen mit natürlicher Isotopenverteilung, Multiplizitäten und *J*-Werte beziehen sich auf ¹⁵N, ¹⁵N-Kopplungen in Verbindungen mit isotopenmarkierten Azidgruppen.

Daten auf eine Dissoziation zum Triazidocarbenium-Ion^[11] (*M* = 138) hin. Damit unterscheidet sich **1** von anderen Aziden, die unter diesen Messbedingungen auch kein Molekülionensignal zeigen, aber ein mit N₂-Abspaltung erklärbares Signal ergeben. ESI-Massenspektren von **1** weisen dagegen das Molekülionensignal auf, und die ¹³C-NMR- sowie die ¹⁵N-NMR-Spektren (Abbildung 2) belegen klar, dass es sich bei **1** um eine Verbindung mit kovalenten Bindungen handelt.

Vor mehr als zwanzig Jahren kam es bei dem Versuch, 5-Trichlormethyltetrazol aus **2h**, Ammoniumchlorid und einem Überschuss an Natriumazid herzustellen, zu einer folgenschweren Explosion.^[12] Als Ursache wurde zunächst auch die Isomerisierung des Tetrazols zur offenkettigen Form, dem Trichlormethylazidoazomethin, vermutet.^[13] Später konnte aber gezeigt werden, dass auf einem anderen Weg synthetisiertes 5-Trichlormethyltetrazol selbst beim Erhitzen nicht explodiert.^[14] Eventuell war aber die Bildung des gefährlichen Azids **1** die Ursache der Explosion.

Die Umsetzung des Salzes **3a**^[11,15] mit wasserfreiem Lithiumazid oder Natriumazid in Acetonitril lieferte einen weiteren Zugang zur Titelverbindung **1** (Schema 1). Obwohl die Ausbeuten in diesem Fall deutlich höher sind als bei der Synthese von **1** aus **2h**,^[10] empfiehlt sich für präparative Zwecke dennoch das billige und nicht explosive Ausgangsmaterial **2h**, zumal dann die Aufarbeitung weniger problematisch und besser reproduzierbar abläuft als im Falle des Antimonat-Salzes.

In wasserhaltigem Chloroform reagierte **1** relativ rasch und nahezu quantitativ zu dem Kohlensäurederivat **5**^[16] und

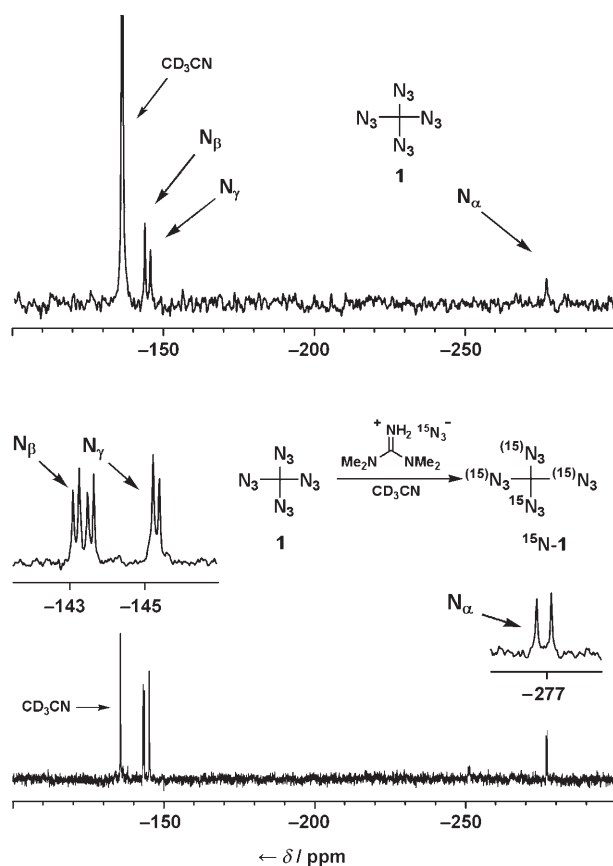
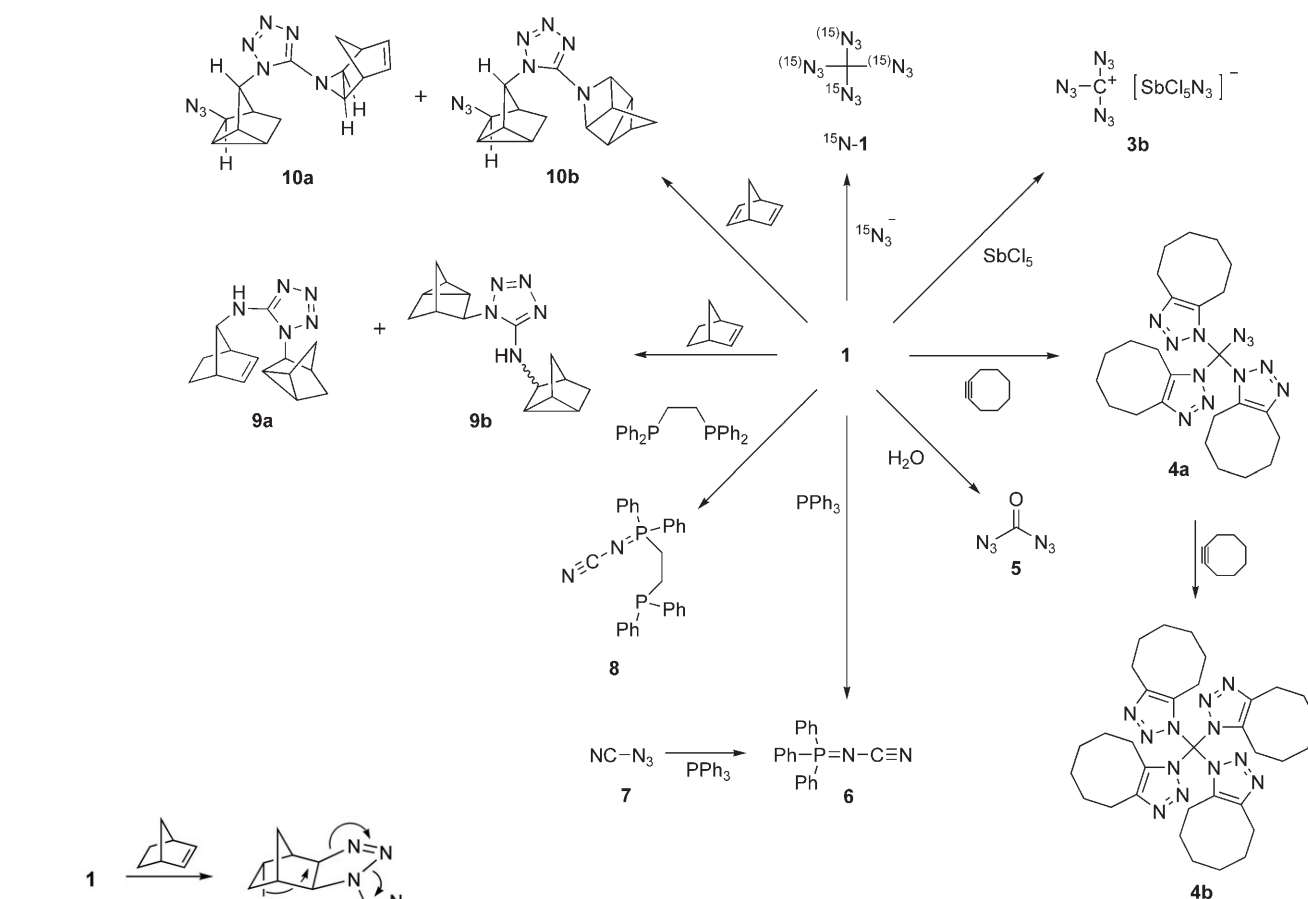


Abbildung 2. ¹⁵N-NMR-Spektren von **1** mit natürlicher Isotopenverteilung und von ¹⁵N-**1** mit dreifach ¹⁵N-markierter Azidgruppe (siehe auch Tabelle 1).

Stickstoffwasserstoffsäure.^[17,18] Weitere Versuche zeigten, dass **1** in *n*-Pentan von verdünnten Säuren erheblich schneller hydrolysiert wird als in Gegenwart wässriger Basen. Mit Na¹⁵N₃ in wasserfreiem Acetonitril gelang die Isotopenmarkierung des Azids **1** zunächst nicht, doch nach Zugabe von Wasser (2 Vol.-%) und DMSO (5 Vol.-%) entstand augenblicklich ¹⁵N-**1**, dessen Erzeugung aber von der Bildung von ¹⁵N-**5** begleitet war (Tabelle 1). Wenn **1** in wasserfreiem Acetonitril mit dem Reagens^[19] (Me₂N)₂C=NH₂⁺ + ¹⁵N₃⁻ behandelt wird, kommt es zu einem langsamen Austausch (5–7 Tage/20 °C), sodass im ¹⁵N-NMR-Spektrum die Signale von ¹⁵N-**1** ohne die des Hydrolyseprodukts ¹⁵N-**5** zu beobachten waren (Abbildung 2). Offensichtlich wird die Dissoziation von **1** aber nicht nur durch Protonen, sondern auch durch Lewis-Säuren wie SbCl₅ unterstützt. Entsprechend ließ sich **1** in Acetonitril durch Zugabe von SbCl₅ vollständig in das Triazidocarbenium-Salz **3b** umwandeln (Schema 2). Wenn **3a** in Acetonitril mit einem Unterschuss an Na¹⁵N₃ versetzt wurde, fanden wir im ¹⁵N-NMR-Spektrum nicht nur die Signale von ¹⁵N-**1**, sondern auch einen Einbau der ¹⁵N-Markierung in das im Überschuss vorliegende Triazidocarbenium-Ion und damit einen weiteren Beleg für die reversible Dissoziation von **1** in Gegenwart von SbCl₅.

Azide, bei denen die N₃-Gruppe direkt mit einer starken Acceptor-Einheit verknüpft ist, z. B. **3**, **5** und **7**, weisen im ¹⁵N-



Schema 2. Reaktionen von Tetraazidomethan (**1**).

NMR-Spektrum mit steigenden δ -Werten die Signale in der Reihenfolge N_α , N_β , N_γ auf (Tabelle 1).^[20] Für Verbindung **1** findet man aber die Reihenfolge N_α , N_γ , N_β , die für einfache Alkyl- oder Arylazide typisch ist.^[20] Trotzdem geht **1** Reaktionen ein, die von dem Muster einfacher Azide abweichen. Beispielsweise ergab die Umsetzung mit PPh_3 das schlichte Produkt **6**,^[10,21] das zu Vergleichszwecken auch aus **7** hergestellt werden konnte.^[22] Die Reaktion von **1** mit $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ führte zur analogen Verbindung **8**.^[10] Weder mit Norbornen noch mit Norbornadien erhielten wir ein einfaches 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,3-triazol im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition. Statt dessen isolierten wir die 5-Aminotetrazol-Derivate **9a** und **9b** bzw. **10a** und **10b**,^[10] deren Entstehung nur mit vielstufigen Reaktionsmechanismen zu erklären ist.^[21] Einen Vorschlag für die Bildung von **9a** und **9b** zeigt Schema 3.

Sicherheitshinweise: Als reine Substanz ist Tetraazidomethan (**1**) extrem gefährlich und kann jederzeit – ohne ersichtlichen Anlass – explodieren. Weniger als ein Tropfen der gaschromatographisch isolierten Verbindung ist in der Lage, nicht nur die gläserne GC-Falle, sondern auch das Dewar-Gefäß des Kühlbades komplett zu zerstören. Deshalb sollte die isolierte Substanz nur hinter einer Schutzscheibe durch Aufdampfen eines Lösungsmittels, nicht jedoch manuell (mit

Schema 3. Möglicher Reaktionsmechanismus der Bildung von **9a** und **9b**. Die zeitliche Abfolge der Schritte ist willkürlich. Die zweite *exo*-Cycloaddition an Norbornen kann auch zu einem Diastereomer von **13** führen.

Pipette oder Spritze) verdünnt werden. Auch Lösungen von **1** können bei mechanischer Belastung (Schraubverschluss) oder nach dem Abdampfen eines leicht flüchtigen Lösungsmittels, z. B. in einer Pipette, explodieren. Schließlich ist zu beachten, dass es sich bei **3**, **5** und **7** ebenfalls um explosive Azide handelt.

Eingegangen am 27. September 2006

Online veröffentlicht am 4. Dezember 2006

Stichwörter: Azide · Dipolare Cycloadditionen · Explosivstoffe · Nucleophile Substitutionen · Stickstoffheterocyclen

- [1] Übersichten: a) C. Knapp, J. Passmore, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4938–4941; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4834–4836; b) H.-J. Himmel, B. Hoge, *Nachr. Chem.* **2005**, *53*, 225–235.
- [2] a) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, I. Schwab, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6024–6026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5843–5846; b) R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6027–6031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5847–5851; c) R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6844–6848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6676–6680; d) R. Haiges, A. Vij, J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Gerken, K. O. Christe, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 508–517; e) R. Haiges, J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3210–3214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3148–3152; f) R. Haiges, J. A. Boatz, R. Bau, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1894–1899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1860–1865; g) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 559–568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 511–520; h) T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2197–2199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2108–2109; i) A. C. Filippou, P. Portius, D. U. Neumann, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4524–4527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4333–4336; j) M.-J. Crawford, A. Ellern, P. Mayer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8086–8090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7874–7878.
- [3] Q. S. Li, H. X. Duan, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9089–9094.
- [4] A. Hassner, M. Stern, H. E. Gottlieb, F. Frolow, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2304–2306.
- [5] Wir stellten Triazidomethan aus Iodoform und einer konzentrierten Lösung von Tributylhexadecylphosphoniumazid in Chloroform her.
- [6] Wir behandelten **2a–c** mit Reagentien wie NaN_3 in DMF oder Acetonitril und Tributylhexadecylphosphoniumazid in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Ausgangsstoffe **2d–g** wurden ebenfalls mit diesen Reagentien sowie mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}_2^+ \text{N}_3^-$ in CH_2Cl_2 oder Acetonitril und mit HN_3 in Chloroform umgesetzt.
- [7] a) H. G. Viehe, Z. Janousek, Ger. Offen., Patent DE2033276, **1972** [*Chem. Abstr.* **1972**, *76*, 85425]; b) G. Barany, A. L. Schroll, A. W. Mott, D. A. Halsrud, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4750–4761; c) C. Bolln, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3111–3116; d) E. E. Gilbert, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 1801–1806.
- [8] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 39–40.
- [9] Kristallographische Daten für **4a**: $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_{12}$, $M = 504.66$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 11.1484(6)$, $b = 11.0673(5)$, $c = 21.2600(13)$ Å, $\beta = 90.153(5)^\circ$, $V = 2623.1(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.278$ g cm⁻³, $T = 298$ K, Kristallgröße $0.40 \times 0.35 \times 0.20$ mm³, $R = 0.0605$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_w = 0.2078$, GOF = 1.023. Kristallographische Daten für **4b**: $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{N}_{12}$, $M = 612.83$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 4$, $a = 12.250(4)$, $b = 12.373(4)$, $c = 22.192(5)$ Å, $\alpha = 81.041(9)$, $\beta = 82.336(9)$, $\gamma = 85.500(11)^\circ$, $V = 3287.1(18)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.238$ g cm⁻³, $T = 298$ K, Kristallgröße $0.30 \times 0.30 \times 0.30$ mm³, $R = 0.0762$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_w = 0.2545$, GOF = 1.048. CCDC-619288 (**4a**) und -619287 (**4b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [10] Weil die Ausbeute an **1** nicht durch Wiegen bestimmt werden konnte (siehe Sicherheitshinweis), wurde die Integration des ¹³C-NMR-Signals (ohne Entkopplung, 60 s Wartezeit zwischen den Pulsen) im Vergleich zu den Signalen gewogener Mengen an CCl_4 , CBr_4 und Tetrachlorethen herangezogen. Dadurch ergab sich für die Synthese von **1** aus **2h** nach gaschromatographischer Isolierung eine Ausbeute von 1–2 % und für die Erzeugung von **1** aus **3a** und NaN_3 oder LiN_3 ohne Aufarbeitung eine Ausbeute von 60–87 %. Da diese Methode der Ausbeutebestimmung sehr mühsam und ungenau ist, wurden die Ausbeuten der stabilen Folgeprodukte von **1** (Schemata 1 und 2) auf die Vorstufe **2h** bezogen. Entsprechend erhielten wir **6** mit 3 % Ausbeute (bezogen auf **2h**), sowie **8** mit 2 %, **9a** mit 2 %, **9b** mit 0.1 %, **10a** mit 0.7 % und **10b** mit 0.1 %.
- [11] U. Müller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 841–842.
- [12] R. K. Howe, M. L. Rueppel, *Chem. Eng. News* **1983**, *61* (17. Januar), 4.
- [13] L. A. Burke, *Chem. Eng. News* **1983**, *61* (25. April), 2.
- [14] a) W. Beck, J. Geisenberger, *Chem. Eng. News* **1984**, *62* (5. März), 39; b) J. Geisenberger, I. Eble, I. Neibrich, U. Nassel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 55–64.
- [15] M. A. Petrie, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8802–8808, zit. Lit.
- [16] W. Kesting, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1924**, *57*, 1321–1324, zit. Lit.
- [17] Die Hydrolyseempfindlichkeit von **1** mag der Grund sein, dass die Umsetzung mit terminalen Alkinen unter Kupfer(I)-Katalyse (Klick-Chemie) nach dem Sharpless-Protokoll^[18] nicht zum Erfolg führte. Allerdings scheiterten bisher auch Varianten dieser Klick-Reaktion in wasserfreien Lösungsmitteln.
- [18] Übersicht zur Klick-Reaktion (Azid/Alkin): V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 51–68.
- [19] Synthese aus N,N,N',N' -Tetramethylguanidin und der Säure H^{15}N_3 , die aus Na^{15}N_3 und konzentrierter Salzsäure erzeugt wurde (59 % Ausbeute über beide Schritte).
- [20] D. M. Kanjia, J. Mason, I. A. Stenhouse, R. E. Banks, N. D. Venayak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 975–979.
- [21] Die spektroskopischen Daten zur Charakterisierung der Produkte **4a,b**, **6**, **8**, **9a,b** und **10a,b** sowie (weitere) Reaktionsmechanismen, die die Bildung von **6**, **9a,b** und **10a,b** erklären können, sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst.
- [22] a) F. D. Marsh, M. D. Hermes, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4506–4507; b) F. D. Marsh, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2966–2969.