

C₂N₁₄ – ein energetisches und höchst empfindliches binäres Azidotetrazol**

Thomas M. Klapötke,* Franz A. Martin und Jörg Stierstorfer

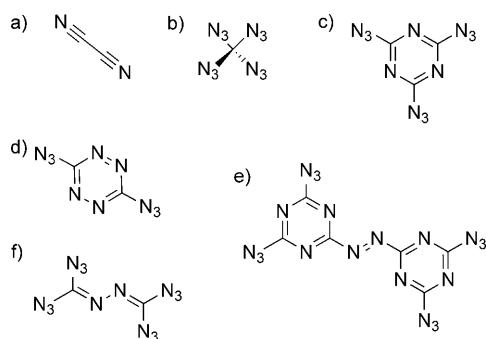
Obwohl es sich bei den binären CN-Verbindungen um eine sehr interessante Verbindungsklasse handelt, sind bisher nur wenige Beispiele bekannt. Dies dürfte hauptsächlich daran liegen, dass die Chemie dieser Verbindungen sehr anspruchsvoll ist und große Herausforderungen mit sich bringt. Die Eigenschaften von binären CN-Verbindungen variieren sehr stark. Auf der einen Seite können sie sehr stark toxisch sein, wie es bei Dicyan bekanntlich der Fall ist.^[1] Auf der anderen Seite zeigen Rechnungen jedoch ein erstaunliches Potenzial im Bezug auf die Härte der Verbindungen auf, die im Fall von β-C₃N₄^[2] sogar die Härte von Diamant weit übertreffen würde. Graphitartige Nanostrukturen, wie sie für mpg-C₃N₄ nachgewiesen wurden,^[3] zeichnen sich zudem als gute Leiter und Katalysatoren aus. Des Weiteren weisen binäre CN-Verbindungen, die hauptsächlich Azidsubstituenten tragen, jedoch auch eine extrem hohe Empfindlichkeit gegen Schlag und Reibung sowie gegen elektrostatische Entladungen auf.

Die Erforschung binärer CN-Verbindungen mit terminalen Azidsubstituenten begann schon am Anfang des 20. Jahrhunderts, als Ott und Ohse 1921 mit C₃N₁₂ (Schema 1) die erste derartige Verbindung herstellten.^[4] Die Forschung auf

dem Gebiet dieser besonderen Verbindungsklasse wurde erst in den letzten Jahren verstärkt vorangetrieben.^[5] Durch ihre hohen positiven Standardbildungsenthalpien stellen diese Verbindungen sehr gute Systeme für Grundlagenstudien an hoch energetischen Materialien dar.^[5c,6] Die enorm hohen Standardbildungsenthalpien setzen sich vor allem aus den Beiträgen der Azidsubstituenten (je 70 kJ mol⁻¹)^[7] und einer Vielzahl an energetischen C-N- und N-N-Bindungen in den heterocyclischen Strukturen zusammen. Bei der Betrachtung von energetischen binären CN-Verbindungen darf man aber auch offenkettige Verbindungen wie das Tetraazidomethan,^[8,5e] das extremste Empfindlichkeitswerte gegen Schlag und Reibung aufweist, oder auch Isocyanogentetraazid,^[9] die offenkettige Form der Titelverbindung C₂N₁₄, nicht vergessen. Letztere zeigt jedoch deutlich geringere Empfindlichkeitswerte^[10] als Tetraazidomethan oder ihr heterocyclisches Analogon.

Bisher ist in der Literatur nur Isocyanogentetraazid bekannt, das aus einer Metathesereaktion von Isocyanogen-tetrabromid mit Natriumazid erhalten werden kann.^[9] Hier stellen wir nun die Synthese der analogen heterocyclischen Verbindung, 1-Diazidocarbamoyl-5-azidotetrazol (**1**), vor, die ausgehend von Triaminoguanidiniumchlorid durch Diazotierung mit zwei Äquivalenten an Natriumnitrit gewonnen werden kann. Der wahrscheinlichste Reaktionsmechanismus für die Bildung von **1** ist in Schema 2 dargestellt.

Eine Variation der Versuchsbedingungen brachte immer **1** als kinetisch stabiles Produkt hervor, wenn auch in unterschiedlichen Ausbeuten. Um die Dimerisierung und den darauf folgenden Ringschluss zu initiieren, wird die saure Reaktionsmischung mit 0.1 M Natronlauge langsam auf pH 8 eingestellt.^[11] Die basischen Reaktionsbedingungen sind im Zuge der Aufarbeitung sehr wichtig, da sonst auch die Gefahr

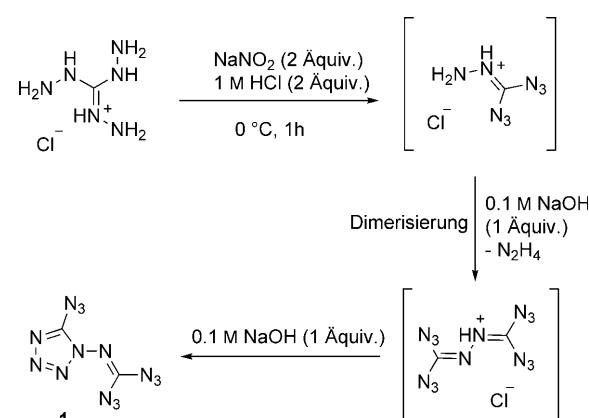


Schema 1. Ausgewählte binäre CN-Verbindungen: a) Dicyan, b) Tetraazidomethan, c) Triazidotriazin, d) Diazidotetrazin, e) Tetraazidoazotriazin (TAAT) und f) C₂N₁₄ (offenkettige Form).

[*] Prof. Dr. T. M. Klapötke, F. A. Martin, Dr. J. Stierstorfer
Ludwig-Maximilians-Universität München, LMU, Department
Chemie
Butenandtstraße 5–13, Haus D, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77492
E-Mail: tmk@cup.uni-muenchen.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-muenchen.de/ac/klapoe/>

[**] Wir danken der Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU) und dem U.S. Army Research Laboratory (ARL) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100300> zu finden.



Schema 2. Möglicher Reaktionsmechanismus für die Synthese von **1**.

besteht, dass die Azidsubstituenten partiell von unverbrauchtem Natriumnitrit zu Aminen zersetzt werden. **1** kann anschließend mit Diethylether aus der Reaktionslösung extrahiert und nachfolgend säulenchromatographisch mit Chloroform als Laufmittel von den genannten Zersetzungprodukten befreit werden.^[12] Man erhält **1** nach Verdampfen des Lösungsmittels als farblose kristalline Verbindung, die einen Schmelzpunkt von 78 °C aufweist und sich ab 110 °C zu zersetzen beginnt.

Einkristalle von **1** wurden nach abermaliger Umkristallisation aus Diethylether gewonnen und röntgenographisch untersucht. **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* und weist ein Zellvolumen von 1679.6(2) Å³ sowie acht Moleküle pro Elementarzelle auf.^[13] Die Bindungslängen und Winkel des Tetrazolrings weisen die für ein Azidotetrazol üblichen Werte auf.^[14] Wie schon für 5-Azidotetrazol gezeigt, liegt der Azidsubstituent in 5-Stellung nahezu perfekt in einer Ebene mit dem Tetrazolring.^[5d] Wie für die Struktur erwartet, liegt die Länge der N1-N8-Bindung mit 1.403(4) Å nahe an einer formalen N-N-Einfachbindung (1.48 Å),^[15] während die sich anschließende N8-C2-Bindung mit einer Bindungslänge von nur 1.288(5) Å einen doch wesentlichen Doppelbindungscharakter aufweist (1.22 Å).^[15] Die asymmetrische Einheit der Struktur ist in Abbildung 1 graphisch dargestellt.

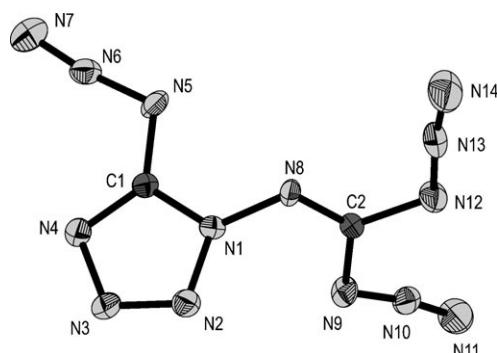


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (Ortep-Abbildung). Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte kristallographische Daten: orthorhombisch, *Pbcn*; $Z=8$, $a=18.1289(1)$ Å, $b=8.2128(7)$ Å, $c=11.4021(9)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=1697.6(2)$ Å³.

Die Carbamoyldiazidgruppe liegt hingegen nicht in einer Ebene mit dem Tetrazolring (N1,N2,N3,N4,C1) sondern ist um 66.12° zu diesem verdreht, wenn man die durch N12, C2, N9 und N8 aufgespannte Ebene zugrundelegt. Diese Verdrehung gegeneinander wirkt sich natürlich auch auf die Kristallstruktur aus, was sich im Aufbau eines 2D-Kettenmusters entlang der *c*-Achse manifestiert. Betrachtet man diese Ketten entlang der *a*-Achse, so erkennt man, dass die C₂N₁₄-Moleküle in einer Art Zick-Zack-Konformation angeordnet sind und einen Winkel von 113.22° einschließen (Abbildung S4).

Eine Berechnung des elektrostatischen Potentials von **1** mit der DFT-B3LYP/cc-pVDZ-Methode^[16] in der Gasphase

zeigt eine sehr ungleiche Ladungsverteilung, die sich auch in der Struktur von **1** widerspiegelt. Die positive Ladung ist hauptsächlich auf die Azidsubstituenten verteilt, wobei das N_β-Stickstoffatom eine höhere positive Ladung trägt als N_α und N_γ. Die negative Ladung hingegen ist zum größten Teil auf den N2-, N3- und N4-Stickstoffatomen des Tetrazolrings lokalisiert (Abbildung S5).

Bedingt durch diese Ladungsverteilung werden erwartungsgemäß kleine intermolekulare Stickstoff-Stickstoff-Abstände gefunden: zum einem zwischen dem terminalen N_γ-Atom N11 und dem N_β-Atom N13, zum anderen zwischen dem N_γ-Atom N7 und dem Stickstoffatom N3 (N2) im Tetrazolring. Der Abstand der Atome zueinander ist in beiden Fällen deutlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien, welche für zwei Stickstoffatome bei $2r_w(N)=3.2$ Å liegt.^[15] Die Bindungssituation innerhalb der Ketten ist in Abbildung 2 illustriert. Interessant ist ebenso der Umstand, dass die Struktur ausschließlich aufgrund von Wechselwirkungen zwischen partiell geladenen Stickstoffatomen gebildet wird, was nur sehr selten beobachtet werden kann.

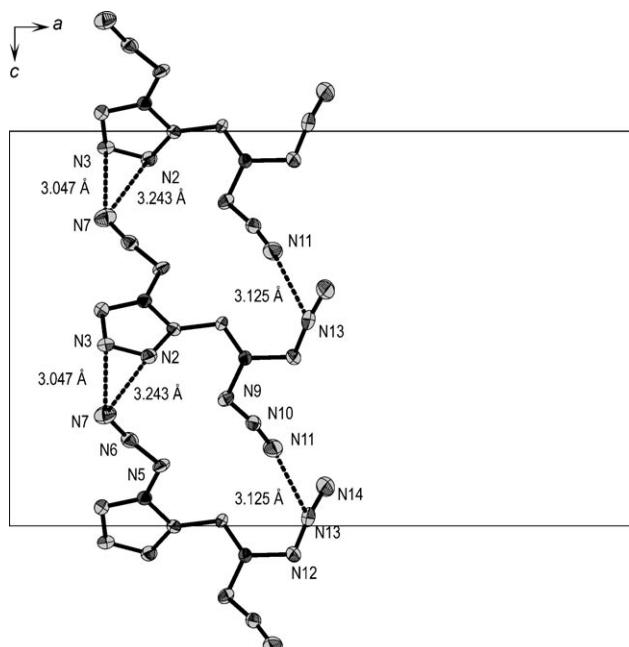


Abbildung 2. Darstellung der elektrostatischen Wechselwirkungen über kleine intermolekulare N-N-Abstände. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Die beschriebenen 2D-Ketten sind entlang der *b*-Achse angeordnet, wobei coplanare Ketten einen Ebenenabstand von 5.993 Å aufweisen (zwischen jeder zweiten Kette gemessen, dazwischenliegende Ketten sind um 180° um die *b*-Achse gedreht angeordnet; siehe Abbildung 3). Diese Packung der Ketten spiegelt sich auch in der hohen Dichte von 1.732 g cm⁻³ wider. Die Ketten sind entlang der *b*-Achse über kleine N-N-Abstände verknüpft, nämlich N9...N3 (3.051 Å) und N9...N2 (3.001 Å), die ihrerseits ebenfalls elektrostatische Wechselwirkungen zwischen partiell positiv und negativ geladenen Stickstoffatomen widerspiegeln.^[17]

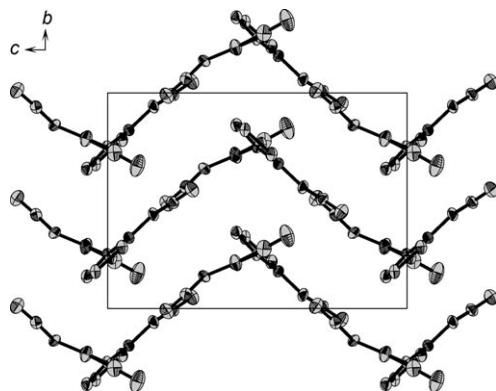


Abbildung 3. Stapelung von 2D-Ketten entlang der b -Achse. Die Ortep-Abbildung entspricht einem Blick entlang der a -Achse; thermische Auslenkungsparameter mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Infrarot(IR)- und Raman-Spektren von **1** konnten im festen Zustand aufgenommen werden, wobei hier aus Sicherheitsgründen nur wenige Kristalle vermessen wurde. (Die Verbindung zersetzt sich bei der Bestrahlung mit einem Nd:YAG-Laser bei einer Intensität von nur 150 mW schon explosionsartig!) Neben der Messung wurden die schwingungsspektroskopischen Werte mit der B3LYP/cc-pVDZ-Methode berechnet und wie bei Witek und Keiji beschrieben mit einem Faktor von 0.9704 angepasst.^[18] Die theoretische Berechnung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen Daten, wobei Banden für die Strettschwingungen der Azidsubstituenten zwischen 2100 und 2200 cm^{-1} beobachtet werden. Mit beiden Methoden, sowohl IR- als auch Raman-Spektroskopie, kann man eine Aufspaltung der Azidstrettschwingungen beobachten, die auch von der Rechnung bestätigt wird. Im Raman-Spektrum liegen die Banden der Azidstrettschwingungen bei 2179 cm^{-1} , 2165 cm^{-1} und 2133 cm^{-1} , während diese im IR-Spektrum bei 2175 cm^{-1} , 2155 cm^{-1} und 2133 cm^{-1} deutlich zu erkennen sind (Abbildung 4). Die Aufspaltung findet jedoch in einem so kleinen Energiebereich statt, dass es uns auch mithilfe der Rechnung nicht möglich war, genau zwischen den Strettschwingungen der einzelnen Azidsubstituenten zu differenzieren. Aus der Berechnung des IR-Spektrums erkennt man jedoch klar, dass jede einzelne Azidgruppe bei allen drei Frequenzen eine gewisse Strettschwingung zeigt. Man kann bei den Frequenzen der Aufspaltung also nicht von autonomen Schwingungen der einzelnen Azidgruppen ausgehen, sondern von überlagerten Schwingungen. Bei jeder einzelnen Frequenz zeigt jedoch jeweils ein Azidsubstituent eine stärkere Streckbewegung als die beiden anderen. Die berechneten Frequenzen und Intensitäten sind in Tabelle 3S zusammengefasst.

Die Signale in den ^{13}C - und ^{14}N -NMR-Spektren sind klar zuzuordnen. Da sich die Carbamoyldiazidgruppe in Lösung frei um die N1-N8-Achse drehen kann, konnten im ^{14}N -NMR-Spektrum nur zwei Signale für die drei N_β -Stickstoffatome der chemisch ungleichen Azidsubstituenten beobachtet werden (N6, N10, N13). Die N_α -Signale können ebenfalls beobachtet werden, sie sind aber so stark verbreitert, dass keine Aufspaltung zu erkennen ist. Für die N_γ -Stickstoffato-

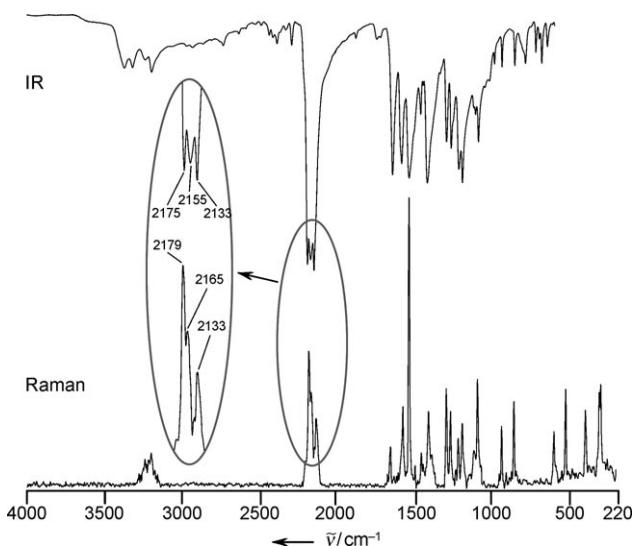


Abbildung 4. Vergleich der Raman- und IR-Spektren von C_2N_{14} . Die Aufspaltung der Azidstrettschwingungen in drei diskrete Frequenzen ist sehr gut zu erkennen (vergrößerte Darstellung in der Ellipse).

me kann, wie auch für die N_α -Stickstoffatome, nur ein sehr breites Signal wahrgenommen werden, das in diesem Fall jedoch zusätzlich noch von den N_β -Peaks überdeckt wird. Ein Wechsel des Lösungsmittels von CDCl_3 zu $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ verschlechtert die Aufspaltung der Peaks, sodass selbst für die N_β -Atome nur noch ein breites Signal zu erkennen ist.

Wirft man einen genaueren Blick auf die Empfindlichkeitswerte von C_2N_{14} , kommt man sehr schnell zu dem Schluss, dass eine exakte Bestimmung mit den uns zur Verfügung stehenden technischen Aufbauten unmöglich ist. Schon bei den kleinstmöglichen Belastungen in Reibe- und Schlagempfindlichkeitstests zersetzte sich die Verbindung explosionsartig. Wir müssen daher anmerken, dass die Empfindlichkeitswerte mit $< 0.25 \text{ J}$ für die Schlagempfindlichkeit und $< 1 \text{ N}$ für die Reibeempfindlichkeit sicher weit unter den experimentell bestimmmbaren Größen liegen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Empfindlichkeitswerte und Standardbildungsenthalpie sowie berechnete Detonationsparameter für **1**.^[a]

IS [J]	FS [N]	ρ [g cm^{-3}]	ΔH_f^0 (s) [kJ mol $^{-1}$]	Q_v [kJ kg $^{-1}$]	P_{cj} [kbar]	V_{det} [m s $^{-1}$]
< 0.25	< 1	1.723	1495	-6855	339	8960

[a] IS: Schlagempfindlichkeit; FS: Reibeempfindlichkeit; ΔH_f^0 : Standardbildungsenthalpie; Q_v : Explosionswärme; P_{cj} : Detonationsdruck am Chapman-Jouguet-Punkt; V_{det} : Detonationsgeschwindigkeit.

Die enormen Empfindlichkeiten könnten auch durch eine sehr ungleiche Ladungsverteilung im Molekül zustande kommen, wie bei Murray und Politzer beschrieben.^[19] Ebenso bleibt anzumerken, dass die Verbindung durch ihre sehr hohe Standardbildungsenthalpie von 1495 kJ mol $^{-1}$, welche höher ist als bei den meisten bekannten binären CN-Systemen,^[5c] und den enorm hohen Stickstoffanteil von 89.08% im Zu-

sammenspiel mit den genannten Empfindlichkeiten sehr energetisch ist und mit unglaublicher Vorsicht gehandhabt werden muss!

Eingegangen am 13. Januar 2011
Online veröffentlicht am 6. April 2011

Stichwörter: Azide · Binäre CN-Verbindungen · Energetische Materialien · Heterocyclen · Stickstoff

-
- [1] W. Kesting, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1924**, 57, 1321–1324.
 - [2] a) W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1649–1650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1580–1581; b) M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 7988; c) A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, *245*, 841–842.
 - [3] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4579–4583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4467–4471.
 - [4] E. Ott, E. Ohse, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1921**, *54*, 179–186.
 - [5] a) M. H. V. Huynh, M. A. Hiskey, J. G. Archuleta, E. L. Roemer, R. Gilardi, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5776–5779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5658–5661; b) M. H. V. Huynh, M. A. Hiskey, D. E. Chavez, D. L. Naud, R. D. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12537–12543; c) M. H. V. Huynh, M. A. Hiskey, E. L. Hartline, D. P. Montoya, R. Gilardi, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5032–5036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4924–4928; d) J. Stierstorfer, T. M. Klapötke, A. Hammerl, R. D. Chapman, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1051–1057; e) T. M. Klapötke, B. Krumm in *Organic Azides: Syntheses and Application* (Hrsg.: S. Bräse, K. Banert), Wiley, Hoboken, **2010**, S. 391–411.
 - [6] J. Neutz, O. Grosshardt, S. Schäufele, H. Schuppler, W. Schweikert, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2003**, *28*, 181–188.
 - [7] C. Knapp, J. Passmore, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4938–4941; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4834–4836.
 - [8] K. Banert, Y. H. Joo, T. Rüffer, B. Walforth, H. Lang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1187–1190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1168–1171.
 - [9] C. J. Grundmann, W. J. Schnabel (O.M.C. Corp.), US 2290412, 1961.
 - [10] J. B. Ledgard, *The Preparatory Manual of Explosives—A Laboratory Manual*, Paranoid Publications Group, Columbus, OH, **2003**, S. 81–82.
 - [11] J. C. Gálvez-Ruiz, G. Holl, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, K. Löhnwitz, P. Mayer, H. Nöth, K. Polborn, C. J. Rohbogner, M. Suter, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4237–4253.
 - [12] Details zu Synthese und Charakterisierung der Titelverbindung sowie eine Zusammenstellung aller analytischen Daten finden sich in den Hintergrundinformationen.
 - [13] Eine Aufstellung der kristallographischen Daten ist den Hintergrundinformationen zu entnehmen.
 - [14] CCDC-693485 enthält 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.
 - [15] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, New York, **1999**.
 - [16] Gaussian09 (Revision A.1): M. J. Frisch et al., siehe die Hintergrundinformationen.
 - [17] Zusätzliche Illustrationen zur Packung entlang der *a*- und *b*-Achse im Kristall sind Teil der Hintergrundinformationen.
 - [18] H. A. Witek, M. Keiji, *J. Comp. Chem. THEOCHEM* **2004**, *25*, 1858–1864.
 - [19] a) B. M. Rice, J. J. Hare, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1770; b) P. Politzer, J. S. Murray in *Theoretical and Computational Chemistry*, Band 6 (Hrsg.: Z. B. Maksic, W. J. Orville-Thomas), Elsevier, Dordrecht, **1999**, S. 347–363; c) P. Politzer, J. S. Murray, J. M. Seminario, P. Lane, M. E. Grice, M. C. Concha, *J. Mol. Struct.* **2001**, *573*, 1; d) J. S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *Mol. Phys.* **1998**, *93*, 187.