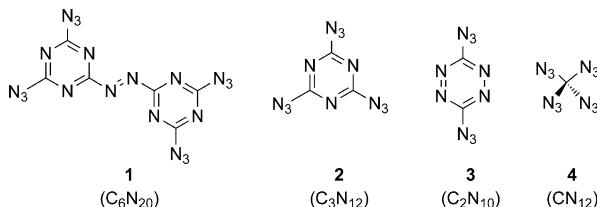


Wohlbekannt oder neu? Eine erneute Untersuchung der Synthese und Strukturzuordnung binärer C_2N_{14} -Verbindungen**

Klaus Banert,* Sebastian Richter, Dieter Schaarschmidt und Heinrich Lang

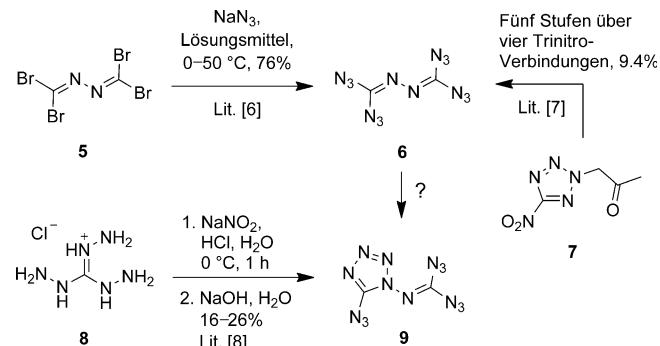
Professor Ernst-Ulrich Würthwein zum 65. Geburtstag gewidmet

Stickstoffreiche organische Verbindungen haben in jüngster Zeit wegen ihrer hohen Bildungswärme und möglicher Anwendungen als hoch energetische Materialien Beachtung gefunden.^[1] Binäre CN-Verbindungen wie die Polyazide **1**,^[2] **2**,^[3] **3**^[4] und **4**^[5] sind jedoch für ihre extreme Reib- und Schlagempfindlichkeit bekannt (Schema 1).



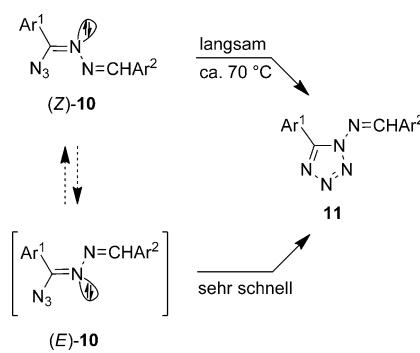
Schema 1. Polyazide als Beispiele für stickstoffreiche binäre CN-Verbindungen.

Isocyanogentetraazid (**6**) wurde erstmals im Jahre 1961 aus dem entsprechenden Tetrabromid **5** hergestellt (Schema 2).^[6] Zu dieser Zeit war **6** die stickstoffreichste organische Verbindung. Später wurde **6** auch über die mehrstufige Sequenz **7**→**6** synthetisiert.^[7] Das einzigartige Produkt **6** wurde durch eine Elementaranalyse^[6] (Schmelzpunkt: 89°C) und vor kurzem auch anhand von HRMS-, EIMS- und IR-spektroskopischen Daten^[7] (Schmelzpunkt: 76–77°C) charakterisiert. Bisher fehlt jedoch jeglicher Beweis für die Struktur auf der Basis von ^{13}C -NMR-, ^{14}N -NMR- oder ^{15}N -NMR-Spektren oder Einkristall-Röntgenbeugung. Dagegen wurde die isomere Verbindung **9** vollständig und in ausgezeichneter Weise durch Klapötke et al. charakterisiert, sodass nicht der geringste Zweifel an der monocyclischen Tetrazol-



Schema 2. Synthese der binären C_2N_{14} -Verbindungen **6** und **9**.

struktur besteht.^[8] Die C_2N_{14} -Verbindung **9** hat einen Schmelzpunkt von 78°C und wurde aus dem Salz **8** durch Nitrosierung sowie nachfolgende „Dimerisierung“ und Ringschluss hergestellt. Überraschenderweise scheint der Heterocyclus **9** gegen Stoß und Reibung empfindlicher zu sein als das Tetraazid **6**.^[8a] Im Allgemeinen sind aromatische Tetrazole aber weniger empfindlich als kovalente Azide.^[9] Noch bemerkenswerter ist der Umstand, dass **6** nicht spontan unter Bildung von **9** cyclisiert. Während Imidoylazide wie (*Z*)-**10** wegen ihrer ungünstigen stereochemischen Konfiguration selbst bei erhöhter Temperatur bekanntermaßen nur eine langsame Ringschlussreaktion eingehen, wurde für die diastereomeren Azine (*E*)-**10** mit einer *cis*-Orientierung der Azidgruppe und des freien Elektronenpaares der Imino-Einheit eine sehr rasche Bildung des Tetrazols **11** postuliert (Schema 3).^[10] Folglich kann für Tetraazido-2,3-diazabut-1,3-dien (**6**) eine unmittelbare Cyclisierung erwartet werden, was die Isolierung dieser offenkettigen Verbindung bei Raumtemperatur eigentlich ausschließen sollte.



Schema 3. Ringschlussreaktion der Azidoazine **10**.

[*] Prof. Dr. K. Banert, S. Richter

Technische Universität Chemnitz, Organische Chemie
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)
E-Mail: klaus.banert@chemie.tu-chemnitz.de
Homepage: <http://www.tu-chemnitz.de/chemie/org>

D. Schaarschmidt, Prof. Dr. H. Lang
Technische Universität Chemnitz, Anorganische Chemie
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)

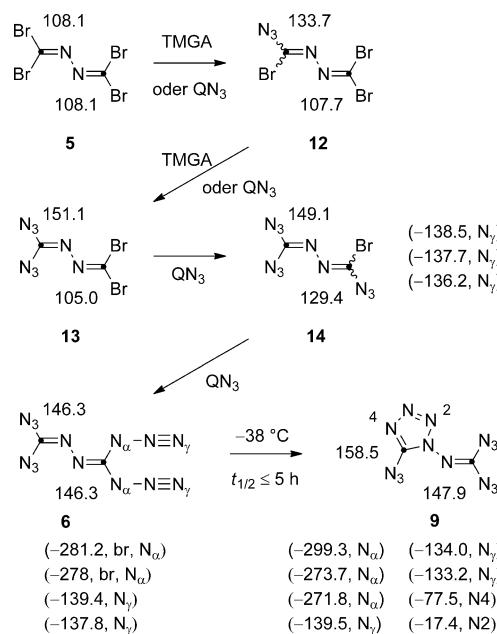
[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (BA 903/12-3) für finanzielle Unterstützung. Reaktionen ungesättigter Azide, Teil 32; Teil 31 siehe: K. Banert, A. Ihle, A. Kuhtz, E. Penk, B. Saha, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron* **2013**, *69*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2012.12.054>.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209170> zu finden.

Wir berichten nun, dass die Substanzen, die in den Jahren 1961^[6] und 2009^[7] isoliert wurden und denen die C₂N₁₄-Struktur **6** zugewiesen wurde, identisch mit dem isomeren Tetrazol **9** sind, weil der Ringschluss **6**→**9** bei Raumtemperatur sehr schnell abläuft. Gleichwohl waren wir erstmals in der Lage, **6** durch NMR-spektroskopische Methoden zu charakterisieren, nachdem die Synthese bei tiefer Temperatur durchgeführt worden war.

Wenn das Tetrabromid **5**^[11,12] wie beschrieben^[6] mit Natriumazid in wässrigem Aceton bei 0°C behandelt wurde, erhielten wir nach der Aufarbeitung ausschließlich ein hochexplosives Produkt, dessen ¹³C-NMR-Spektrum zwei Signale zeigte ($\delta = 148.0, 159.5$ ppm; siehe Tabelle 1). Diese Daten sind nicht vereinbar mit der symmetrischen Struktur von **6**, aber nahezu identisch mit den chemischen Verschiebungen, die für Klapötkes Verbindung **9**^[8,13] gefunden wurden. Also ließen wir **5** in ähnlicher Weise mit Na¹⁵N₃ reagieren, um das zwölffach ¹⁵N-markierte Produkt und überzeugende Beweise für dessen Struktur mithilfe von ¹⁵N-NMR-Spektroskopie zu erhalten. Diese Methode offenbarte neun Signale für drei verschiedene Azidgruppen sowie drei Signale, die der Tetrazoleinheit zugeordnet werden konnten (Tabelle 1). Unsere ¹⁵N-NMR-spektroskopischen Daten ergänzen die vier breiten ¹⁴N-NMR-Signale, die für Verbindung **9** beobachtet^[8] wurden. Offensichtlich ist nach der Behandlung von **5** mit Natriumazid das Tetrazol **9** isoliert^[14] worden, und nicht das isomere Tetraazid **6**. Wir nahmen an, dass die offenkettige Verbindung **6** eine kurzlebige Zwischenstufe ist, die rasch eine Cyclisierung unter Bildung von **9** eingeht.

Wir bestätigten diese Hypothese durch die Umsetzung von **5** mit einem Überschuss an Tetramethylguanidiniumazid (TMGA) in CDCl₃ oder sehr gut löslichem Hexadecyltributylphosphoniumazid (QN₃)^[15] in CD₂Cl₂ bei tiefen Temperaturen (−56 bis −45°C) und durch die Verfolgung des Reaktionsverlaufs mithilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie (Schema 4). Die Umwandlung von **5** in die aufeinander folgenden, weniger symmetrischen Substitutionsprodukte **12**, **13** und **14** wurde beobachtet, wobei für **12** und **14** jeweils nur ein einziges Diastereomer detektiert werden konnte. Im Temperaturbereich von −45 bis −38°C zeigte das Anwachsen eines einzelnen ¹³C-NMR-Signals bei $\delta = 146.3$ ppm die Bildung des symmetrischen Tetraazids **6** an. Die weitere Erhöhung der Temperatur (−38 bis −25°C) führte ausschließlich zum



Schema 4. ¹³C-NMR- und (in Klammern) ¹⁵N-NMR-Daten von **5** und seinen Folgeprodukten nach Umsetzung mit TMGA/CDCl₃, QN₃/CD₂Cl₂ oder Q¹⁵N=N=¹⁵N/CD₂Cl₂ bei −56 bis −35°C. ¹³C-NMR-Spektren wurden bei 100.6 MHz in CDCl₃ (−50°C für **5**, **12** und **13**) oder CD₂Cl₂ (−45°C/**14**, −38°C/**6**, −35°C/**9**) aufgenommen. ¹⁵N-NMR-Spektren wurden bei 40.5 MHz in CD₂Cl₂ (−45°C/**14** oder −50°C für **6** und **9**) mit MeNO₂ als externem Standard gemessen.

Endprodukt **9**. Durch den Einsatz von ¹³C-NMR-Spektroskopie waren wir in der Lage, die Halbwertszeit für **6** bei −38°C mit $t_{1/2} \leq 5$ h grob abzuschätzen, obwohl die Vervollständigung des Substitutions schrittes **14**→**6** stets von einem teilweisen Ringschluss **6**→**9** begleitet war.

Der letztgenannte Prozess scheint irreversibel zu sein, weil nicht einmal Spuren von **6** bei der Analyse einer Lösung der C₂N₁₄-Verbindung mithilfe von ¹³C-NMR-Spektroskopie^[16] bei Raumtemperatur detektiert werden können. Wenn eine solche Lösung von **9** abgekühlt wird, stellt sich ebenfalls kein Gleichgewicht ein, in dem **6** nachweisbar wäre.

Bei der analogen Einwirkung von Q¹⁵N=N=¹⁵N (49% ¹⁵N-Markierung in beiden Positionen)^[15,17] auf **5** in CD₂Cl₂ konnten die Substitutionsreaktionen auch durch ¹⁵N-NMR-

Tabelle 1: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **9**, [¹⁵N₈]-**9** und [¹⁵N₁₂]-**9**, hergestellt aus **5** und NaN₃, Na¹⁵N=N=¹⁵N bzw. Na¹⁵N₃.^[a]

| | |
|---|---|
| 9 | ¹³ C-NMR: δ = 147.77 (s, (N ₃) ₂ C=N), 157.71 (s, Tetrazol) ¹³ C-NMR: ^[b] δ = 148.00 (s, (N ₃) ₂ C=N), 159.46 (s, Tetrazol) |
| [¹⁵ N ₈]- 9 | ¹⁵ N-NMR: δ = −300.11 (s, N _α), −274.55 (s, N _α), −272.73 (s, N _α), −139.37 (s, N _γ), −133.68 (s, N _γ), −133.21 (s, N _γ), −77.06 (s, Tetrazol-N4), −16.74 (s, Tetrazol-N2) |
| [¹⁵ N ₁₂]- 9 | ¹⁵ N-NMR: δ = −300.18 (dd, ¹ J _{NaNβ} = 14.6 Hz, J = 0.6 Hz, N _α), −274.78 (ddt, ¹ J _{NaNβ} = 15.6 Hz, J = 1.2 Hz, J = 0.8 Hz, N _α), −272.96 („dm“, ¹ J _{NaNβ} = 15.9 Hz, N _α), −150.70 (dd, ¹ J _{NβNα} = 15.5 Hz, ¹ J _{NβNγ} = 5.9 Hz, N _β), −150.45 (ddd, ¹ J _{NβNα} = 15.9 Hz, ¹ J _{NβNγ} = 6.2 Hz, J = 1.3 Hz, N _β), −145.85 (dd, ¹ J _{NβNα} = 14.5 Hz, ¹ J _{NβNγ} = 6.5 Hz, N _β), −139.35 (d, ¹ J _{NγNβ} = 6.5 Hz, N _γ), −133.72 (dd, ¹ J _{NγNβ} = 5.9 Hz, ² J _{NγNα} = 1.1 Hz, N _γ), −133.30 (dd, ¹ J _{NγNβ} = 6.2 Hz, ² J _{NγNα} = 0.7 Hz, N _γ), −77.15 (ddd, ¹ J _{N4N3} = 20.3 Hz, J = 1.3 Hz, J = 0.4 Hz, Tetrazol-N4), −16.89 (d, ¹ J _{N2N3} = 16.2 Hz, Tetrazol-N2), 3.01 (dd, ¹ J _{N3N4} = 20.4 Hz, ¹ J _{N3N2} = 16.2 Hz, Tetrazol-N3) |

[a] ¹³C-NMR- und ¹⁵N-NMR-Spektren wurden bei 100.6 bzw. 40.5 MHz in CDCl₃ bei Raumtemperatur aufgenommen. δ-Werte in ppm. [b] Gemessen in [D₆]DSO.

Spektroskopie verfolgt werden. Die Signale der Zwischenstufe **14** belegten drei nichtäquivalente Azidgruppen, während nur zwei unterschiedliche Azideinheiten ausschließlich im Fall von **6** gefunden wurden (Schema 4). Die letztgenannte Verbindung geht bei höheren Temperaturen einen raschen Ringschluss unter Bildung von $^{15}\text{N}_8\text{-}9$ ein (Tabelle 1).

Unsere Ergebnisse zeigen, dass es sich bei der offenketigen Verbindung **6** um eine schwer fassbare Spezies handelt, die bereits bei -20°C durch eine sehr schnelle Cyclisierung in **9** umgewandelt wird. Dadurch waren wir nicht in der Lage, NMR-Spektren von **6** bei 0°C aufzunehmen. Folglich können die Substanzen, die nach der Einwirkung von Natriumazid auf **5** oder als Endprodukt der von **7** ausgehenden Reaktionssequenz bei Raumtemperatur isoliert wurden,^[6,7] nicht die Struktur **6** besitzen. Stattdessen ist die Bildung der isomeren C_2N_{14} -Verbindung **9** nun bewiesen für die Substitutionsreaktion von **5** und sehr wahrscheinlich für das aus **7** resultierende Produkt.

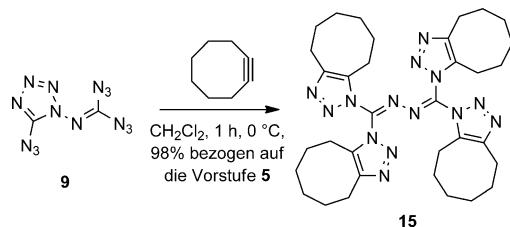
Die Strukturen von binären C_2N_{14} -Verbindungen wie **6** und **9** sollten direkt aus ihren spektroskopischen Daten ermittelt werden, da Folgereaktionen zur Herstellung von weniger gefährlichen Derivaten Ergebnisse liefern können, die leicht zu Fehlinterpretationen führen. Beispielsweise ergab die Behandlung von **9** mit einem Überschuss an Cyclooctin^[18] das Cycloaddukt **15**, dessen Struktur sowohl durch NMR-Daten als auch durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse bestätigt wurde (Schema 5, Abbildung 1). Offensichtlich

wird **15** jedoch nicht aus **6** gebildet. Wir vermuten, dass **9** zunächst drei Moleküle Cyclooctin cycloaddiert. Durch die Umwandlung der elektronenschiebenden Azidgruppen in elektronenziehende 1H-1,2,3-Triazol-1-yl-Einheiten sollte sich das Tetrazol-Azidoazomethin-Gleichgewicht^[9c,19] so verschieben, dass die vierte Azidfunktion freigesetzt wird. Diese reagiert mit Cyclooctin unter Bildung von **15**.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Tetrazol **9** seit 1961 bekannt ist, obwohl eine 2011 publizierte^[8] alternative Synthese als erster Zugang zu dieser C_2N_{14} -Verbindung vorgestellt wurde. Im Jahre 1961^[6] und auch im Jahre 2009^[7] wurde jedoch nicht erkannt, dass das offenketige Tetraazid **6** nicht bei Umgebungstemperatur isoliert werden kann, weil es zu sehr rascher Cyclisierung unter Erzeugung der isomeren Substanz **9** neigt. Die schwer fassbare binäre CN-Verbindung **6** ist also nun erstmals durch NMR-Spektroskopie charakterisiert worden.

Eingegangen am 15. November 2012
Online veröffentlicht am 12. Februar 2013

Stichwörter: Azide · Cyclisierungen · NMR-Spektroskopie · Reaktive Zwischenstufen · Stickstoffreiche Verbindungen



Schema 5. Reaktion von **9** mit Cyclooctin.

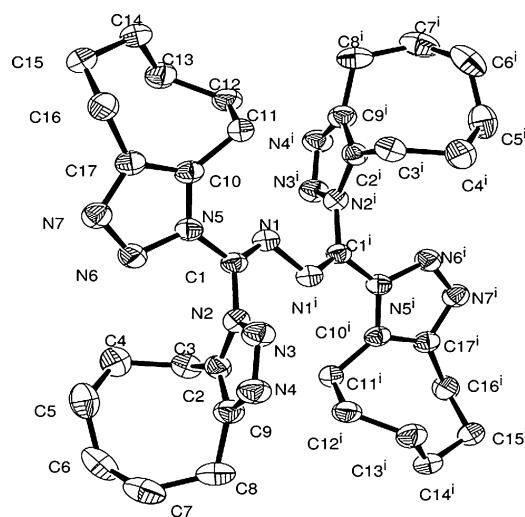


Abbildung 1. ORTEP-Ansicht der Molekülstruktur von **15** im Festkörper (ohne H-Atome), ermittelt durch Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

- [1] a) H. Gao, J. M. Shreeve, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7377–7436; b) A. Hu, F. Zhang Shock, *AIP Conf. Proc.* **2009**, *1195*, 809–812.
- [2] 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.
- [3] W. Zheng, N.-B. Wong, X. Liang, X. Long, A. Tian, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 840–847.
- [4] 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) Y. Zhou, X. Long, Y. Shu, *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 2123–2129; d) E. Keßenich, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2013–2016.
- [5] K. Banert, Y.-H. Joo, T. Rüffer, B. Walfort, H. Lang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1187–1190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1168–1171.
- [6] a) C. J. Grundmann, W. J. Schnabel (O.M.C. Corp.), US 2290412, **1961** [Chem. Abstr. **1961**, *55*, 25256e]; b) C. Grundmann in *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Band 10/3, Thieme, Stuttgart, **1965**, S. 777–836.
- [7] V. V. Semenov, M. I. Kanischev, S. A. Shevelev, A. S. Kiselyov, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3441–3445. Die Autoren gaben nur IR-spektroskopische und MS-Daten an, die keine Unterscheidung zwischen den Strukturen **6** und **9** zulassen.
- [8] a) T. M. Klapötke, F. A. Martin, J. Stierstorfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4313–4316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4227–4229; b) T. M. Klapötke, B. Krumm, F. A. Martin, J. Stiersdorfer, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 214–224.
- [9] a) T. M. Klapötke, *Nachr. Chem.* **2008**, *56*, 645–648; b) G.-H. Tao, Y. Guo, Y.-H. Joo, B. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5524–5530; c) A. Hammerl, T. M. Klapötke, R. Rocha, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2210–2228.
- [10] A. F. Hegarty, K. Brady, M. Mullane, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 535–560.
- [11] a) J. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1898**, *303*, 57–75; b) J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 2645–2647.
- [12] Wir verwendeten Thieles Dreistufensequenz mit Isolierung des 1,2-Di(tetrazol-5-yl)hydrazins statt der alternativen Zweistu-

fenprozedur, weil das Endprodukt **5** dann mit deutlich größerer Reinheit anfiel.

- [13] Unter Berücksichtigung der δ -Werte von **6**, **13** und **14** ordneten wir die ^{13}C -NMR-Signale von **9** anders zu als in Lit. [8] beschrieben.
- [14] **Vorsicht!** Das Azid **9** ist äußerst explosiv und sollte nach Möglichkeit nur in Lösung gehandhabt werden (siehe auch Lit. [8]). Die Beschreibung der Eigenschaften von **6** in Lit. [6a] ist somit irreführend. Zu den Risiken im Umgang mit Stickstoffwasserstoffsäure und organischen Aziden siehe: T. Keicher, S. Löbbecke in *Organic Azides: Syntheses and Applications* (Hrsg.: S. Bräse, K. Banert), Wiley, Chichester, **2010**, S. 3–27.
- [15] K. Banert, *Synthesis* **2007**, 3431–3446.
- [16] Nachdem für die ^{13}C -NMR-Signale von **9** bei der Messung in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ oder CDCl_3 ein Signal-Rausch-Verhältnis besser als

40:1 erreicht worden war, konnten wir dennoch das entsprechende Signal von **6** nicht detektieren.

- [17] K. Banert, J. Lehmann, H. Quast, G. Meichsner, D. Regnat, B. Seiferling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 126–134.
- [18] Synthese von Cyclooctin: L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 40.
- [19] a) R. N. Butler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1977**, 21, 323–435; b) T. Sheradsky in *The Chemistry of the Azido Group* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, **1971**, S. 331–395; c) F. R. Benson, *The High Nitrogen Compounds*, Wiley, New York, **1984**, S. 219–234; R. N. Butler in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Band 4 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 621–678.