



Dikalium-1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolat – ein Primärsprengstoff mit schneller Detonation und hoher Initiierungsleistung**

Dennis Fischer, Thomas M. Klapötke* und Jörg Stierstorfer

Abstract: Ausreichend leistungsfähige Primärsprengstoffe wie Bleiazid basieren oft auf giftigen Schwermetallen, die es zu ersetzen gilt. Eine neue potenziell geeignete Verbindung, Dikalium-1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolat ($K_2\text{DNABT}$), wurde ausgehend von Dimethylcarbonat, Hydrazin und Glyoxal hergestellt und chemisch (z. B. durch Röntgenkristallstruktur- und Elementaranalyse sowie NMR- und Schwingungsspektroskopie) sowie auf ihre physikochemischen Eigenschaften (z. B. auf Reibe-, Schlag-, elektrostatische Empfindlichkeit und thermische Stabilität) hin analysiert. $K_2\text{DNABT}$ zeigt eine geeignete thermische und mechanische Stabilität zur Verwendung als Primärsprengstoff. Die hohe Dichte (2.11 g cm^{-3}) und Bildungswärme (326 kJ mol^{-1}) resultieren in einer hohen berechneten Detonationsgeschwindigkeit (8330 ms^{-1}) und einem hohen Detonationsdruck (311 kbar). Diese eindrucksvollen Werte wurden mithilfe geeigneter experimenteller Tests verifiziert.

Primärsprengstoffe zeigen einen sehr schnellen Übergang der Deflagration hin zur Detonation und erzeugen so die zur Initiierung eines weniger empfindlichen sekundären Explosivstoffes benötigte Stoßwelle.^[1,2] Bleiazid und Bleistyphnat sind die heute gebräuchlichsten Primärsprengstoffe.^[3,4] Der langjährige Gebrauch dieser Stoffe hat zu einer signifikanten Bleikontaminierung von Schießständen und Truppenübungsplätzen geführt. Kostspielige Reinigungen verschwenden finanzielle Ressourcen, die anderswo besser und nachhaltiger investiert wären.^[5] Ein aktueller Artikel „Defense Dept. Standards On Lead Exposure Faulted“^[6] der Washington Post vom 4.12.2012 stellt fest: „... it has found overwhelming evidence that 30-year-old federal standards governing lead exposure at Department of Defense firing ranges and other sites are inadequate to protect workers from ailments associated with high blood lead levels, including problems with the nervous system, kidney, heart and reproductive system.“

Kupfer(I)-5-nitrotetrazolat (DBX-1; Abbildung 1) wurde als vielversprechender Bleiersatzstoff von Fronabarger, Williams et al. bei PSEMC entwickelt und getestet und ist heute

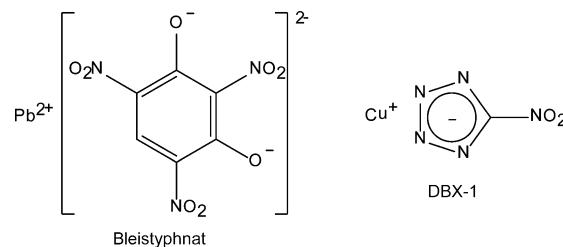


Abbildung 1. Bleistyphnat und Kupfer(I)-5-nitrotetrazolat (DBX-1).

eine der bedeutendsten Alternativen für Bleiazid.^[7–9] Zusätzlich zu seinen vielversprechenden Eigenschaften als „grüne“ Alternative für $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ zeigt DBX-1 jedoch auch eine Tendenz zur Inkompatibilität mit diversen Oxidationsmitteln.^[10] Aktuell werden intensive Untersuchungen von DBX-1 in energetischen Formulierungen in Bezug auf die Langzeitstabilität bei Lagerung durchgeführt.

Folgende Anforderungen werden an einen „grünen“ Ersatzstoff für Bleiazid gestellt: a) nicht lichtempfindlich; b) empfindlich in Bezug auf Detonation, aber auch nicht zu empfindlich für einen sicheren Umgang; c) Zersetzung erst ab mindestens 180°C ; d) stabil bei Langzeilagerung; e) schwermetallfrei; f) frei von Perchlorat-Ionen; g) einfach und sicher in der Herstellung.^[3]

Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung des neuen Primärsprengstoffs Dikalium-1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolat ($K_2\text{DNABT}$), der als Metall nur Kalium enthält und eine Alternative zu $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ bietet. Tetrazole wurden bereits in großem Umfang als energetische Materialien beschrieben.^[11] Anders als die bekannteren 5-Nitrimidotetrazole sind 1-Nitraminetetrazole wegen ihrer schwierigen Zugänglichkeit jedoch kaum literaturbekannt.^[12] Theoretisch könnte man ungeschütztes 1,1'-Diamino-5,5'-bistetrazol^[12] mild nitrieren, jedoch führt die Aminierung von 5,5'-Bistetrazol nur zu schlecht trennbaren Isomerengemischen in geringen Ausbeuten. Dinitrillimin wäre ein geeigneter Synthesebaustein, ist jedoch in seiner ungeschützten Form nicht bekannt. In Analogie zum geläufigen Diarylderivat^[13] wurde ein leichter entschützbarer Rest gewählt. Der hier eingeschlagene Weg beschreibt die Synthese von $K_2\text{DNABT}$ ausgehend vom kommerziell erhältlichen Dimethylcarbonat. Dieses reagiert in guten Ausbeuten mit Hydrazinhydrat zu Methylcarbazat (**1**).^[14] Die Hydrazonbildung mit einem halben Äquivalent Glyoxal liefert **2** in guter Ausbeute.^[15] Dieses wird nun mit NCS (*N*-Chlorsuccinimid) zur Nitriliminvorstufe **3** chloriert. Die Umsetzung mit Natriumazid ergibt das Diazid **4**, bisher in nur 38 % Ausbeute. Die offenkettige Form **4** wird nun in Diethylethersuspension cyclisiert.

[*] D. Fischer, Prof. Dr. T. M. Klapötke, Dr. J. Stierstorfer

Ludwig-Maximilians-Universität München

Department Chemie

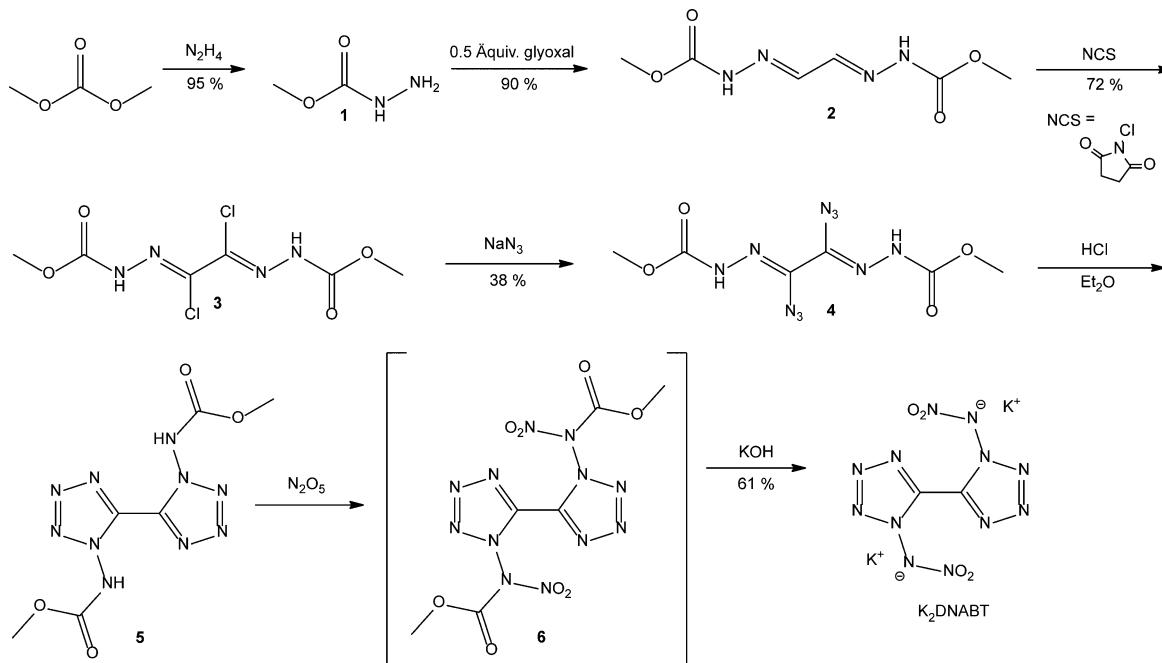
Butenandtstraße 5–13, Haus D, 81377 München (Deutschland)

E-Mail: tmk@cup.uni-muenchen.de

Homepage: <http://www.hedm.cup.uni-muenchen.de>

[**] Wir danken für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch die Ludwig-Maximilian Universität München, ARDEC und ONR global.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201404790> zu finden.



Schema 1. Synthese von K_2DNABT .

Das *N*-Methoxycarbonyl-geschützte 1,1'-Diamino-5,5'-bistetrazol **5** wird nun mild mit N_2O_5 nitriert. Während der basischen Aufarbeitung mit KOH fällt K_2DNABT aus (Schema 1).

Alle Zwischenstufen können so verwendet werden, wie sie aus der Reaktionsmischung ausfallen oder kristallisieren. Es müssen daher keine aufwendigen Aufreinigungsschritte (z.B. Säulenchromatographie) durchgeführt werden. K_2DNABT zeigt eine relativ geringe Wasserlöslichkeit im Vergleich zu KNO_3 , was bei seiner Isolierung von Vorteil ist. Die aquatische Toxizität von K_2DNABT wurde mit der bekannten Leuchtbakterienmethode (*Vibrio fisheri* NRRL-B-11177) bestimmt.^[16] Die EC_{50} -Konzentration der Verbindung nach 30 min Inkubationszeit ist größer als 1.4 g L^{-1} . EC_{50} -Werte über 1 g L^{-1} gelten als nicht giftig.

Die Molekülstruktur in der Festphase (Abbildung 2) wurde mithilfe einer Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt.^[17] K_2DNABT kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ mit einer Dichte von 2.172 g cm^{-3} bei 100 K. Die Kaliumionen sind unregelmäßig von den Stickstoffatomen N2, N3 und N5 und den Sauerstoffatomen O1 und O2 koordiniert. Beide Tetrazolringe und N5 befinden sich in einer Ebene. Die Nitrogruppen sind aus dieser Ebene um fast 75° herausgedreht.

Einige energetische Tests wurden durchgeführt, um die Eignung von K_2DNABT als Primärsprengstoff zu überprüfen. Die Reibe- und Schlagempfindlichkeit ist vergleichbar mit der von Bleiazid. Es gelang, ein Gramm RDX (Cyclotrimethylenetrinitramin) mithilfe von 40 mg K_2DNABT zu initiieren, und außerdem wurden auch ein „Flammentest“ (Abbildung 3d) und ein „hot needle test“ (Videos siehe Hintergrundinformationen) durchgeführt. Die Tests zeigen eine sofortige Detonation des Stoffes beim Kontakt mit einer geeigneten thermischen oder mechanischen Zündquelle.

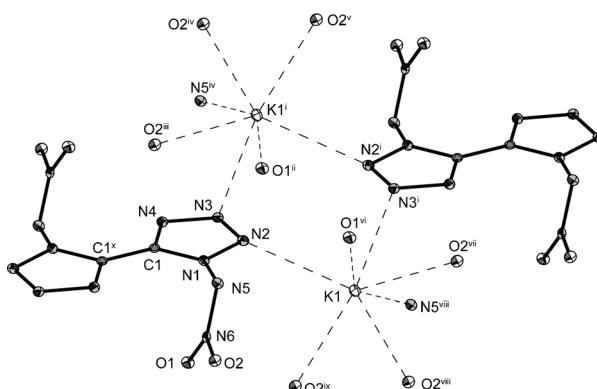


Abbildung 2. Molekülstruktur von K_2DNABT mit angedeuteter Kationenkoordination. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgesuchte Bindungslängen [\AA]: C1–C1ⁱ 1.453(4), N1–C1 1.352(3), N4–C1 1.322(3), N1–N2 1.355(2), N1–N5 1.394(2), N5–N6 1.332(3), O1–N6 1.248(2), O2–N6 1.261(2). Ausgesuchte Diederwinkel [$^\circ$]: C1–N1–N5–N6 75.3(3), N1–C1–C1ⁱ–N4 –1.5(4), O1–N6–N5–N1 1.6(3). Symmetriebezeichnungen: i) $1-x, 1-y, 1-z$; ii) $-x, 1-y, 1-z$; iii) $x, y, 1+z$; iv) $1-x, -y, 1-z$; v) $1+x, y, 1+z$; vi) $1+x, y, z$; vii) $1-x, 1-y, -z$; viii) $x, 1+y, z$; ix) $-x, 1-y, -z$; x) $-x, -y, 1-z$.

Die Detonationsparameter von K_2DNABT und Bleiazid wurden mit der aktuellsten Version (6.02) des Computercodes EXPLO5^[19] berechnet. Die Rechnungen basieren auf der Bildungsenthalpie (berechnet) und der maximalen Dichte (angepasst für 298 K). Tabelle 1 zeigt, dass K_2DNABT Bleiazid in allen wichtigen Parametern überragt, während die Empfindlichkeiten gegenüber Schlag, Reibung und elektrischer Entladung vergleichbar sind. Die explosiv verrichtete Arbeit wurde durch eine Detonation gegen einen Aluminiumblock im Vergleich mit Bleiazid veranschaulicht (Abbil-

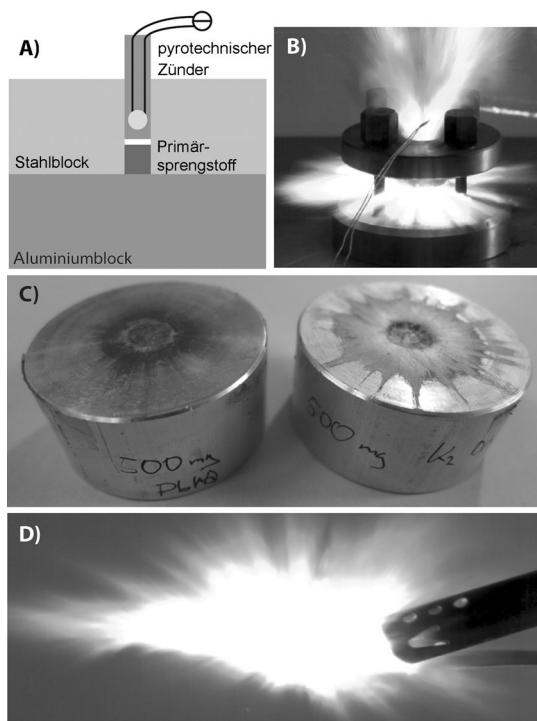


Abbildung 3. A) Schematischer Aufbau des Ausbuchungstests; B) Moment der Detonation; C) Ergebnis des Ausbuchungstests (links: Pb(N₃)₂, rechts: K₂DNABT); D) Flamententest von K₂DNABT im Moment der Detonation.

Tabelle 1: Vergleich der energetischen Eigenschaften und der berechneten Leistungsdaten von Bleiazid und K₂DNABT.

	Pb(N ₃) ₂	K ₂ DNABT
Formel	N ₆ Pb	C ₂ K ₂ N ₁₂ O ₄
M [g mol ⁻¹]	291.3	334.3
IS [J] ^[a]	2.5–4	1
FS [N] ^[b]	0.1–1	≤ 1
ESD [J] ^[c]	< 0.005	0.003
N [%] ^[d]	28.9	50.3
Ω [%] ^[e]	−11.0	−4.8
T _{Dec.} [°C] ^[f]	ca. 315	200
ρ [g cm ⁻³] ^[g]	4.8	2.172 (100 K) 2.11 (298 K) ^[h]
Δ _r H _m ° [kJ mol ⁻¹] ^[h]	450.1	326.4
Δ _r U° [kJ kg ⁻¹] ^[i]	1574.9	1036.1
EXPLOS 6.02 (BKGW-S):		
−Δ _{Ex} U° [kJ kg ⁻¹] ^[j]	1569	4959
T _{det} [K] ^[k]	3401	3424
P _{CJ} [kbar] ^[l]	338	317
V _{det} [m s] ^[m]	5920	8330
V ₀ [L kg] ^[n]	252	489

[a] Schlagempfindlichkeit gemäß BAM-Fallhammer (Methode 1 von 6).
 [b] Reibeempfindlichkeit gemäß BAM-Reibeapparat (Methode 1 von 6).
 [c] Empfindlichkeit gegen elektrostatische Entladung (OZM-ESD-Tester).
 [d] Stickstoffgehalt. [e] Sauerstoffbilanz. [f] DSC-Zersetzungstemperatur (Onset bei einer Heizgeschwindigkeit von 5 °C min⁻¹). [g] Dichte bei Raumtemperatur. [h] Bildungsenthalpie. [i] Bildungsenergie. [j] Detonationswärme. [k] Detonationstemperatur. [l] Detonationsdruck. [m] Detonationsgeschwindigkeit. [n] Gasvolumen nach der Detonation.

dung 3 b). 500 mg beider Stoffe, die ähnliches Rieselverhalten zeigten, wurden in den Stahlblock eingefüllt und ungepresst initiiert. Die durch K₂DNABT verursachte Ausbuchung ist 1.4 mm tief, während für Bleiazid nur 0.2 mm gemessen wurden (Abbildung 3c). Die gute Temperaturstabilität von K₂DNABT wurde auch in ersten Langzeittests belegt. Eine Probe konnte ohne sichtbaren Masseverlust oder Zersetzung über 48 h bei 100 °C getempert werden. Der Graph der thermogravimetrischen Analyse (TGA) ist in den Hintergrundinformationen abgebildet. K₂DNABT zersetzt sich bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) bei 200 °C sehr exotherm (Heizgeschwindigkeit 5 °C min⁻¹). Alle Tests lassen auf die Brauchbarkeit des Stoffes als ungiftigen Ersatzstoff für Bleiazid schließen. Auch die Synthese aus einfachen und kommerziell erhältlichen Stoffen erwies sich als zweckmäßig.

Experimentelles

Die detaillierte experimentelle Beschreibung der kompletten Synthese aus Schema 1 und die generellen analytischen Methoden sind in den Hintergrundinformationen enthalten.

K₂DNABT: 1 g (3.52 mmol) **5** wurde in 50 mL absolutem Acetonitril suspendiert und im Eisbad gekühlt. 1.5 g (13.9 mmol) N₂O₅ wurden zugefügt und die Mischung bei Eisbadtemperatur gerührt. Nachdem sich die gesamte Ausgangsverbindung gelöst hatte (1–2 h), wurde die Lösung weitere 30 min gerührt. 14 mL 2 M KOH wurden hinzugegeben und das Phasengemisch 10 min im Eisbad heftig gerührt. Es wurde mit zusätzlichem KOH versetzt, bis der pH-Wert über 12 blieb. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, in 20 mL Eiswasser suspendiert, erneut abfiltriert und mit wenig Eiswasser, Methanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Es blieben 720 mg (61 %) eines feinkristallinen, farblosen Niederschlags bestehend aus reinem K₂DNABT zurück.

DSC (5 °C min⁻¹): 200 °C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450 (m), 1635 (w), 1440 (s), 1382 (w), 1360 (w), 1300 (vs), 1256 (m), 1163 (w), 1124 (w), 1031 (w), 998 (w), 872 (w), 773 (w), 729 cm⁻¹ (w); Raman (1064 nm, 300 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ = 1610 (100), 1455 (9), 1270 (12), 1251 (19), 1142 (6), 1084 (14), 1016 (34), 992 (4), 889 (2), 750 (2), 732 (3), 512 (7), 301 cm⁻¹ (4); C,N-Analyse [%] ber. für C₂K₂N₁₂O₄ (334.30 g mol⁻¹): C 7.19, N 50.28%; gef.: C 7.62, N 47.95%; *m/z* (FAB⁻): 257 (C₂HN₁₂O₄⁻); BAM-Fallhammer: 1 J; Reibeapparat: ≤ 1 N; ESD: 3 mJ.

Eingegangen am 29. April 2014
 Online veröffentlicht am 1. Juli 2014

Stichwörter: Heterocyclen · Röntgenbeugung · Sprengstoffe · Synthesemethoden · Tetrazole

- [1] N. Mehta, K. Oyler, G. Chemg, A. Shah, J. Marin, K. Yee, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1309–1313.
- [2] R. Matyas, J. Pachman, *Primary Explosives*, Springer, Heidelberg, **2013**.
- [3] T. M. Klapötke, *Chemistry of High-Energy Materials*, 2 Walter de Gruyter, Berlin, **2012**, S. 19.
- [4] M. A. Ilyushin, I. V. Tselinsky, I. V. Shugalei, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2012**, *9*, 293–327.
- [5] T. M. Klapötke, N. Mehta, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2014**, *39*, 7–8.
- [6] S. Vogel in *Washington Post*, 4. Dezember 2012, S. 23.

- [7] J. W. Fronabarger, M. D. Williams, W. B. Sanborn, J. G. Bragg, D. A. Parrish, M. Bichay, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2011**, *36*, 541–550.
- [8] N. Mehta, K. D. Oyler, G. Cheng, *Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar* **2012**, 38th, 433–443.
- [9] T. M. Klapötke, D. G. Piercy, N. Mehta, K. D. Oyler, M. Jorgensen, S. Lenahan, J. S. Salan, J. W. Fronabarger, M. D. Williams, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 681–688.
- [10] T. M. Klapötke, N. Mehta, D. Piercy, J. Sabatini, K. Oyler, *Z. Naturforsch. B* **2014**, *69*, 125–127.
- [11] H. Gao, J. M. Shreeve, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7377–7436.
- [12] T. M. Klapötke, D. Piercy, J. Stierstorfer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9451–9459.
- [13] C. Grundmann, S. K. Datta, R. F. Sprecher, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *744*, 88–104.
- [14] O. Diels, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 2183–2195.
- [15] R. R. Gallucci, *J. Chem. Eng. Data* **1982**, *27*, 217–219.
- [16] G. I. Sunahara, S. Dodard, M. Sarrazin, L. Paquet, G. Ampleman, S. Thiboutot, J. Hawari, A. Y. Renoux, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **1998**, *39*, 185–194.
- [17] Ausgewählte Röntgendiffraktionsdaten: farblose Platte, triklin, $P\bar{1}$, $a = 5.0963(6)$, $b = 6.8248(8)$, $c = 8.4271(8)$ Å, $\alpha = 7.56(1)$, $\beta = 86.15(1)$, $\gamma = 71.02(1)$ °, $V = 255.65(5)$ Å³, $Z = 1$, 2.172 g cm⁻³, wR_2 6.57%, $S = 1.09$. CCDC 999474 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.
- [18] Der Raumtemperaturwert wurde mit der Gleichung für Volumenexpansion berechnet:
$$\rho_{298K} = \rho_T / (1 + \alpha_v (298 - T)); \alpha_v = 1.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$
.
- [19] M. Sučeska, EXPLO5 6.02 program, Zagreb (Kroatien), **2014**.