

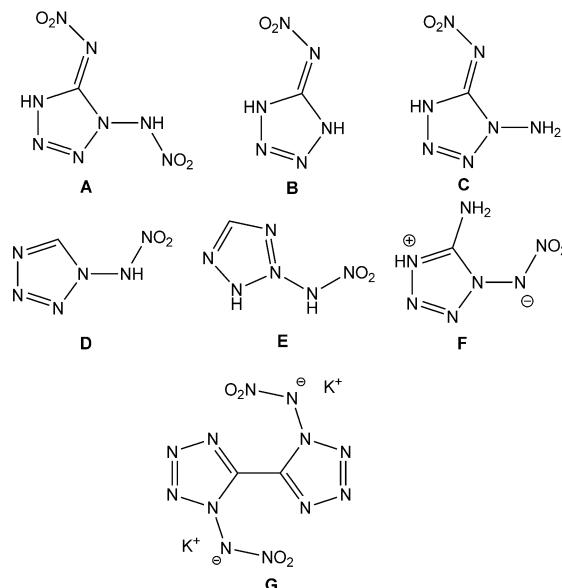
1,5-Di(nitramino)tetrazol – hochenergetisch und äußerst empfindlich**

Dennis Fischer, Thomas M. Klapötke* und Jörg Stierstorfer

Abstract: Das hochenergetische 1,5-Di(nitramino)tetrazol wurde zusammen mit seinen Salzen hergestellt. Die neutrale Verbindung ist sehr empfindlich und einer der stärksten bekannten nichtnuklearen Sprengstoffe. Einige stickstoffreiche Salze und das Dikaliumsalz wurden untersucht. Das Dikaliumsalz könnte als Zusatz in Primermischungen anstelle von Tetrazen Anwendung finden. Alle Verbindungen wurden mittels Tieftemperatur-Einkristallröntgendiffraktometrie, IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse und DSC charakterisiert. Die Leistungsdaten wurden mithilfe des EXPLO5-Computercodes auf Basis berechneter (CBS-4M) Bildungswärmern und experimenteller Einkristalldichten bestimmt und belegen die hochenergetische Natur dieser Verbindungsklasse. Die Schlag- und Reibeempfindlichkeiten sowie die Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung wurden ebenfalls untersucht.

1-Nitraminotetrazole sind von Bedeutung bei der Entwicklung von Materialien mit hoher Energiedichte (high-energy-density materials, HEDMs), weil sie große positive Bildungswärmen und gute Sauerstoffbilanzen in sich vereinen, beides Eigenschaften, die leistungsstarke HEDMs ausmachen.^[1] Alle bisher bekannten nichtalkylierten Nitraminotetrazole sind in Schema 1 aufgeführt.^[2] Während C-Nitraminotetrazole normalerweise unter gängigen Bedingungen (z.B. 100 % HNO₃, 0 °C) im Sauren durch Nitrierung aus den Aminen erhalten werden, bedarf es bei den entsprechenden N-Nitraminoderivaten eines vorsichtigeren Vorgehens mit milderem Reagenzien (NO₂BF₄, N₂O₅). Hier berichten wir über einen neuen Vertreter der unsubstituierten Nitraminotetrazole, das 1,5-Di(nitramino)tetrazol (**1**). Das Molekül war wegen seiner sehr hohen vorhergesagten Leistung schon seit längerer Zeit Ziel der weltweiten Forschung. Einige Synthesever suche, es mittels direkter Nitrierung herzustellen, schlugen jedoch fehl.^[3,4]

Die Synthese von **1** ist in Schema 2 gezeigt und geht von käuflich erhältlichem Dimethylcarbonat aus, das mit Hydrazin zu Methylcarbazat (**2**) reagiert. **2** wird mit Cyanazid umgesetzt, um das N-Methoxycarbonyl-geschützte 1,5-Diaminotetrazol **3** zu erhalten. **3** wird mit N₂O₅ in Acetonitril zum



Schema 1. A) Titelverbindung 1,5-Di(nitramino)tetrazol (**1**) und bekannte Nitraminotetrazole: B) 5-Nitraminotetrazol,^[5] C) 5-Nitramino-1-aminotetrazole,^[6] D) 1-Nitraminotetrazole,^[7] E) 2-Nitraminotetrazole,^[7] F) 1-Nitramino-5-aminotetrazole,^[8] G) Dikalium-1,1'-di(nitramino)-5,5'-bitetrazolat.^[8]

Nitramid **4** umgesetzt, das nicht isoliert, sondern in Lösung mit wässriger Kalilauge zu **5** umgesetzt wird. Aus **5** lässt sich **1** durch Ansäuern und Extrahieren mit Ethylacetat isolieren. Das Ammonium- (**6**), Hydrazinium- (**7**) und Hydroxylammoniumsalz (**8**) werden aus der Methanolösung von **1** durch Zusatz der wässrigen Basen gefällt. Im Fall von **8** kann durch Überschuss an Hydroxylamin ein Hydroxylaminaddukt (**8b**) des Salzes erhalten werden.

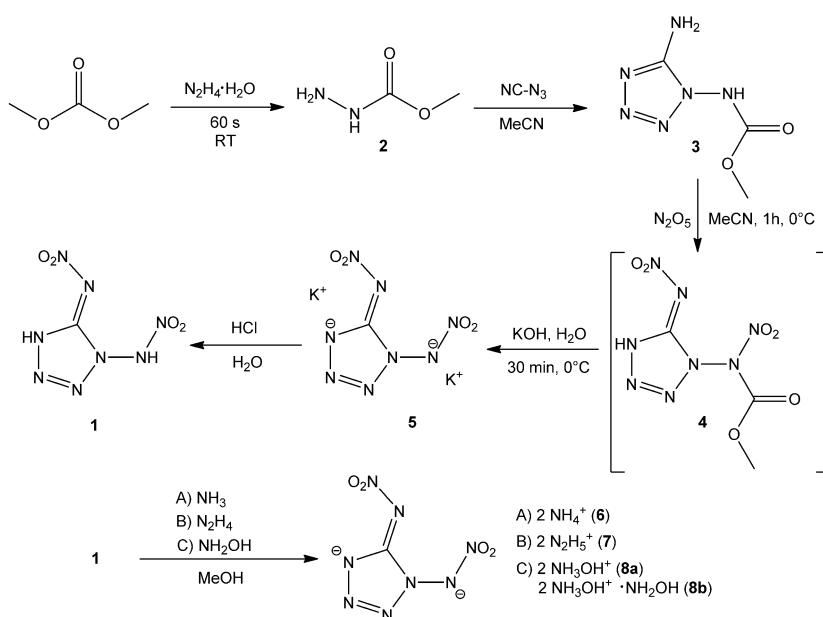
Alle Verbindungen wurden mittels Tieftemperatur-Röntgen-Einkristalldiffraktometrie untersucht, um die Kristalldichten, die für die Leistungsberechnungen notwendig sind, zu erhalten. 1,5-Di(nitramino)tetrazol (**1**) kristallisiert im orthorhombischen System in der Raumgruppe P2₁2₁2₁ und einer Dichte von 1.968 g cm⁻³ bei 173 K. Das Moleköl ist fast planar (\angle C1-N6-N5-O1 = -3.9(6) $^\circ$) bis auf das N-Nitramin, das sich aus der Ringebene herausdreht (\angle N2-N1-N7-N8 = 72.0 $^\circ$), wie es in Abbildung 1 zu sehen ist. Das Proton an N4 befindet sich in der Ringebene, und das Proton an N7 bildet ein pyramidales System zusammen mit N8 und N1 (\angle N2-N1-N7-H7 = -47.9 $^\circ$). Die Bindung zwischen N5 und N6 (1.356(2) Å) ist beträchtlich kürzer als die zwischen N7 und N8 (1.462(2) Å).

Das Dikaliumsalz **5** kristallisiert wasserfrei aus Wasser im monoklinen System in der Raumgruppe P2₁/n mit einer Dichte von 2.177 g cm⁻³ (173 K) und vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Nitraminofunktion am Kohlenstoffatom

[*] D. Fischer, Prof. Dr. T. M. Klapötke, Dr. J. Stierstorfer
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13 (D), 81377 München (Deutschland)
E-Mail: tmk@cup.uni-muenchen.de
Homepage: <http://www.hedm.cup.uni-muenchen.de>

[**] Unser Dank gilt, nicht nur wegen der finanziellen Unterstützung für diese Arbeit, der Ludwig-Maximilians Universität München (LMU) und dem Office of Naval Research (ONR, grant no. ONR.N00014-12-1-0538).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502919> zu finden.



Schema 2. Synthese des 1,5-Di(nitramino)tetrazols, seines Dikaliumsalzes sowie verschiedener stickstoffreicher Salze.

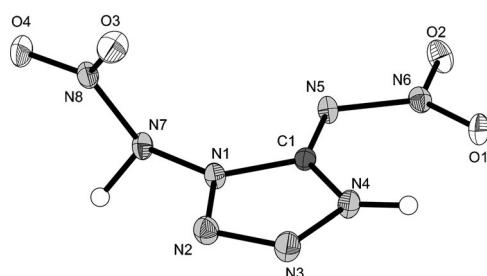


Abbildung 1. Molekülstruktur von 1. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

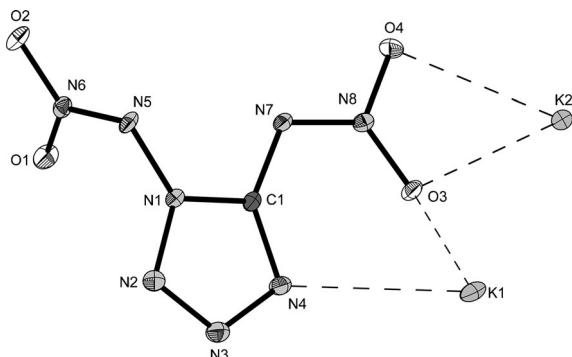


Abbildung 2. Molekülstruktur von 5. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

befindet sich fast in der Ringebene ($\angle \text{C}1-\text{N}7-\text{N}8-\text{O}3 = 2.73(2)^\circ$), und die N -Nitraminfunktion ist um 99.3° aus der Ebene gedreht. Die Bindungen zwischen N5 und N6 (1.331(3) Å) sowie zwischen N7 und N8 (1.314(3) Å) sind kürzer als die entsprechenden Bindungen in 1 (Abbildung 2).

Das Diammoniumsalz (**6**) und das Dihydraziniumsalz (**7**) kristallisieren in üblichen Raumgruppen (**6**: monoklin, $P2_1/c$; **7**: triklin, $P\bar{1}$). Die Dichten bei 173 K sind ähnlich (**6**: 1.730; **7**: 1.709 g cm⁻³). Die Moleküle sind in Abbildung 3 gezeigt. Alle Bindungslängen und Winkel sind ähnlich denen von **5**.

Das Hydroxylammoniumsalz wurde aus Wasser in zwei verschiedenen Stöchiometrien erhalten. Zwei Äquivalente Hydroxylamin ergeben das Dihydroxylammoniumsalz **8a**, das in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Dichte von 1.848 g cm⁻³ bei 173 K (Abbildung 4, oben) kristallisiert. Zusätzliches Hydroxylamin führt zu einem Addukt **8b**, wobei das dritte Hydroxylaminmoleköl in Form eines Ammoniak-*N*-oxides kristallisiert (Abbildung 4, unten). **8b** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle mit einer Dichte von 1.853 (173 K), die etwas größer ist als die von **8a**.

Die Salze **6–8** und **1** detonierten während dynamischer differenzkalorimetrischer (DSC-)Messungen mit einer derartigen Wucht, dass 1 mg Substanz regelmäßig den PT1000-Sensor zerstörte. Die Explosionen ereigneten sich bei 130°C (**8a,b**), 150°C (**7**), 170°C (**6**) und 110°C (**1**). **5** ist mit einem

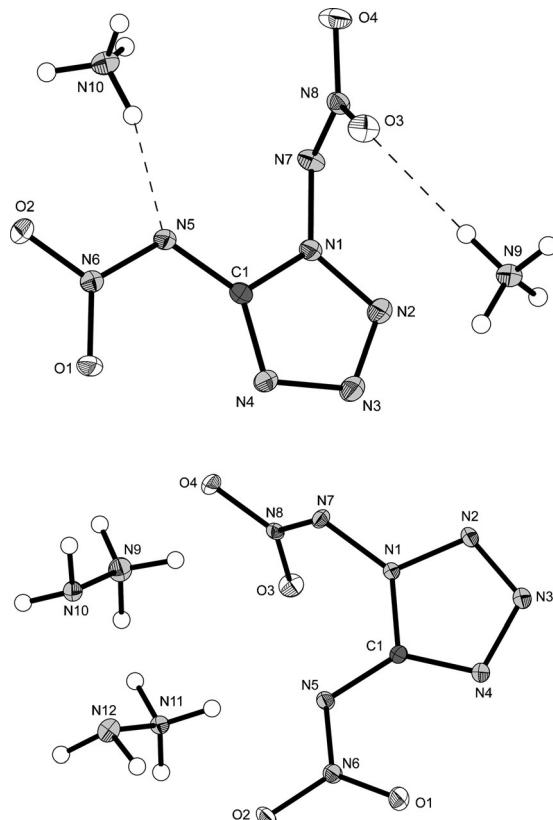


Abbildung 3. Molekülstrukturen von **6** (oben) und **7** (unten). Die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

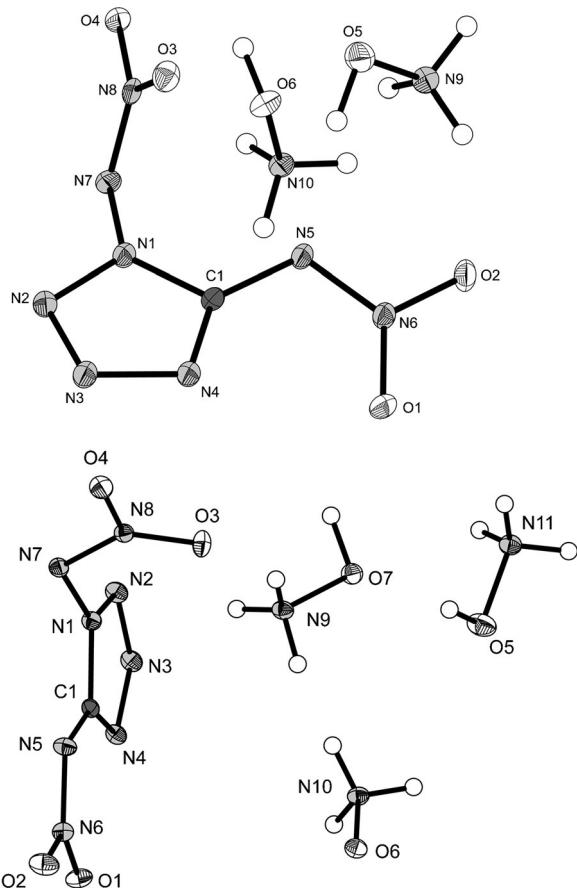


Abbildung 4. Molekülstruktur von **8a** (oben) und **8b** (unten). Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Zersetzungspunkt von 240°C das temperaturstabilste Salz. Bei keiner der Verbindungen wurde ein Schmelzen beobachtet.

1 und seine Salze **5–7** und **8a** sind **sehr empfindlich** gegenüber Schlag und Reibung. Die gemäß Kriterien der

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) ermittelten Werte sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Schlagempfindlichkeiten liegen im Bereich von 1 J, was mit der Schlagempfindlichkeit von Bleiazid vergleichbar ist. Die Reibeempfindlichkeiten sind ebenfalls sehr niedrig (< 30 N); deshalb sind die Verbindungen in die Klasse der Primärexplosivstoffe einzurichten. Außer dem Kaliumsalz **5** haben **1** und seine stickstofffreien Salze hohe positive berechnete Bildungswärmen (z.B. **1**: 508.6; **7**: 573.5 kJ mol⁻¹). Einzelheiten zu den Rechnungen befinden sich in den Hintergrundinformationen (SI).

Den berechneten (EXPLO5.02)-Werten^[9] in Tabelle 1 lässt sich entnehmen, dass **1** und seine Salze **6–8b** sehr hohe Detonationsgeschwindigkeiten und -drücke aufweisen, die in den Bereich nahe 10 000 m s⁻¹ und bis 434 kbar reichen, was sie als außerordentlich starke Sprengstoffe auszeichnet. Zum Vergleich sind die Werte für CL-20 (Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan), das immer noch die Obergrenze für Hochleistungssprengstoffe darstellt, aufgelistet.^[10] Das Kaliumsalz **5** zeigt sehr vielversprechende Leistungswerte ($V_{\text{det}} > 10000 \text{ m s}^{-1}$, $p_{\text{CI}} > 500 \text{ kbar}$) und wurde deshalb auf die Eignung als Primärsprengstoff getestet. 50 mg **5** wurden mithilfe eines pyrotechnischen Anzünders zur Detonation gebracht, und die Schockwelle war stark genug, um 500 mg Hexogen (RDX) darunter gegen eine Kupferplatte zu detonieren (Abbildung 5). Der Test wurde ohne RDX wiederholt (SI), wobei aber nur eine kleine Ausbauchung der Kupferplatte beobachtet wurde.

1,5-Di(nitramino)tetrazol (1) ist einer der stärksten Sprengstoffe, die bis heute hergestellt wurden, wird jedoch wegen seines niedrigen Zersetzungspunkts und seiner hohen Empfindlichkeit wohl niemals Anwendung finden. Sein Di-Kaliumsalz dagegen zersetzt sich erst bei 240°C und zeigt geeignetes Verhalten für die Verwendung in Primermischungen, z.B. als umweltfreundlicher Sensibilisator anstelle von Tetrazen.^[11]

Tabelle 1: Leistungsdaten von **1**, **5–7** und **8a**.

| | 1 | 5 | 6 | 7 | 8a | CL-20 |
|--|---|--|--|---|--|---|
| Formel | CH ₂ N ₈ O ₄ | CK ₂ N ₁₀ O ₄ | CH ₈ N ₁₀ O ₄ | CH ₁₀ N ₁₂ O ₄ | CH ₈ N ₁₀ O ₆ | C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂ |
| $IS^{[a]}$ [J] | 1 | 1 | 1.5 | 1 | 1.5 | 4 ^[10] |
| $FS^{[b]}$ [N] | < 5 | < 5 | 30 | 6 | 10 | 48 ^[10] |
| N + O ^[c] [%] | 92.62 | 66.12 | 91.04 | 91.31 | 92.16 | 82.18 |
| Ω_{CO_2} ; $\Omega_{CO_2}^{[d]}$ [%] | 16.84; 8.42 | -6.02; -12.03 | -7.14; -14.27 | -12.59; -18.88 | 6.25; 0 | 10.95; -10.95 |
| $T_{\text{dec}}^{[e]}$ [°C] | 110 | 240 | 170 | 150 | 130 | 221 |
| $\rho^{[f]}$ [g cm ⁻³] | 1.968 (173 K) 1.93 (298 K) | 2.177 (173 K) 2.137 (298 K) | 1.730 (173 K) 1.698 (298 K) | 1.779 (173 K) 1.746 (298 K) | 1.847 (173 K) 1.813 (298 K) | 2.083 (100 K) ^[12] 2.04 (298 K) ^[10] |
| $\Delta_f H^{\circ g}$ [kJ mol ⁻¹] | 486.3 | -112.4 | 212.0 | 541.3 | 351.5 | 365.4 |
| $\Delta_f U^{\circ h}$ [kJ kg ⁻¹] | 2649.6 | -366.8 | 1067.4 | 2256.5 | 1488.3 | 918.7 |
| EXPLO5.02-Werte: | | | | | | |
| $-\Delta_{\text{ex}} U^{\circ i}$ [kJ kg ⁻¹] | 5921 | 3938 | 5240 | 6082 | 6619 | 6168 |
| $P_{\text{CI}}^{[j]}$ [kbar] | 434 | 522 | 315 | 376 | 399 | 444 |
| $V_{\text{det}}^{[k]}$ [m s ⁻¹] | 9967 | 10011 | 9078 | 9872 | 9807 | 9730 |
| $V_0^{[l]}$ [L kg ⁻¹] | 836 | 413 | 978 | 1003 | 951 | 715 |

[a] Schlagempfindlichkeit, BAM-Fallhammer (Methode 1 von 6). [b] Reibeempfindlichkeit, BAM-Reibeapparat (Methode 1 von 6). [c] Addierter Stickstoff- und Sauerstoffgehalt. [d] Sauerstoffbilanz. [e] Zersetzungstemperatur in der DSC (Onset-Temperaturen bei einer Heizrate von 5 °C min⁻¹). [f] Röntgendichten bei 173 K und die entsprechenden Werte bei Raumtemperatur, berechnet mit ($\rho_{298K} = \rho_1 / (1 + \alpha_v (298 - T_0))$; $\alpha_v = 1.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). [g] Bildungswärme. [h] Bildungsenergie. [i] Detonationswärme. [j] Detonationsdruck. [k] Detonationsgeschwindigkeit. [l] Gasvolumen nach der Detonation bei Standardbedingungen.

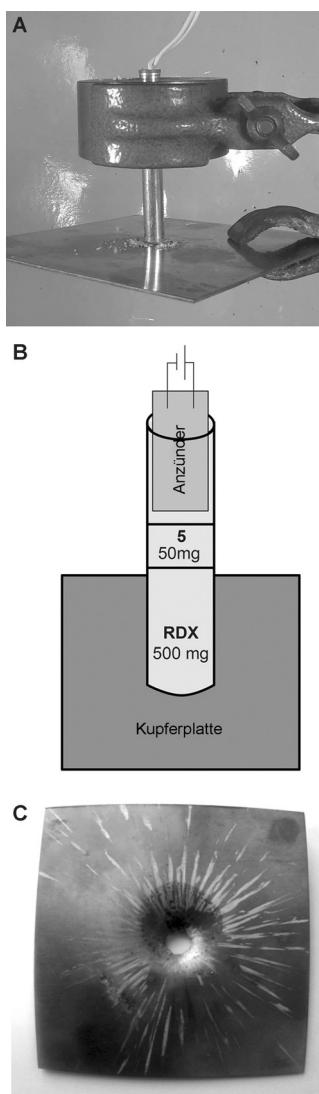


Abbildung 5. Detonationstest mit 50 mg **5** über 500 mg RDX, gezündet mit einem elektrischen Anzünder. A) Das Test-Setup; B) Schema des Setups; C) penetrierte Kupferplatte als Ergebnis der Detonation von RDX.

Experimentelles

1-Methoxycarbonyl-1,5-diaminotetrazol (**3**): 1.65 g Methylcarbazat (18 mmol) in 10 mL Wasser wurden mit einer frisch hergestellten Lösung von Cyanazid in Acetonitril (20 mmol) in 50 mL bei Raumtemperatur vereint und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde danach in einer Kristallisationsschale aufbewahrt. Nach Verflüchtigung des meisten Acetonitrils wurde der teilweise kristalline Rückstand mit 5 mL Eiswasser versetzt und gerührt, bis sich eine farblose Suspension gebildet hatte, die bequem abfiltriert werden konnte. Nach dem Waschen mit etwas Eiswasser wurde die Verbindung an der Luft getrocknet. Ausbeute: 1.08 g (37%) des farblosen 1,5-Diaminotetrazolderivats **3**. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3365 (w), 3310 (w), 3258 (w), 3197 (w), 3095 (w), 2863 (w), 1740 (s), 1650 (vs), 1579 (w), 1483 (w), 1448 (m), 1322 (s), 1197 (w), 1117 (m), 1065 (s), 986 (m), 924 (w), 828 (m), 756 (m), 742 (m), 720 (w), 686 (w), 667 cm⁻¹ (w); Raman (1064 nm, 300 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ = 3257 (9), 3195 (18), 2964 (48), 2864 (15), 1747 (17), 1654 (30), 1580 (21), 1510 (8), 1485 (35), 1460 (9), 1338 (85), 1199 (9), 1119 (51), 1071 (16), 988 (43), 926 (41), 832 (100), 773 (43), 757 (53), 668 (9), 521 (26), 450 (33), 372 (29), 318 cm⁻¹ (11); ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C): δ = 11.21, 7.06, 3.72 ppm; ¹³C-NMR[¹H] (400 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C):

δ = 155.2, 155.1, 53.7 ppm; Elementaranalyse (%) für C₃H₆N₆O₂ (158.06): gef.: C 23.26, H 3.91, N 51.38; ber.: C 22.79, H 3.82, N 53.15.

1,5-Di(nitramino)tetrazol (**1**): 1.58 g (10 mmol) **3** wurden in 30 mL wasserfreiem Acetonitril suspendiert und bei 0 °C mit 3.24 g N₂O₅ in 30 mL Acetonitril versetzt. Die Lösung wurde eine Stunde auf 0 °C gehalten und dann unter starkem Rühren mit 3.36 g KOH (60 mmol) in 30 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde im Vakuum eingeengt, der Feststoff eine Stunde mit 50 mL Methanol gerührt und anschließend abfiltriert. Der farblose Feststoff, eine Mischung aus **5** und Kaliumnitrat, wurde in 30 mL 2 M HCl gelöst und viermal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde ohne Trocknung bei nicht mehr als 30 °C eingeengt und die restliche Flüssigkeit im Hochvakuum abgezogen. Es verblieben 950 mg (50 %) eines farblosen Feststoffs. DSC (5 °C min⁻¹, °C): 110 °C (Zers.); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2967 (w), 2757 (w), 1636 (w), 1591 (vs), 1502 (s), 1304 (s), 1222 (s), 1136 (m), 1022 (m), 1006 (m), 964 (m), 886 (w), 836 (m), 773 (m), 695 cm⁻¹ (m); Raman (1064 nm, 300 mW, 25 °C): $\tilde{\nu}$ = 3101 (7), 1614 (17), 1596 (43), 1425 (45), 1320 (36), 1260 (100), 1139 (8), 1025 (11), 1011 (26), 979 (68), 891 (16), 841 (26), 781 (16), 762 (26), 632 (9), 492 (45), 418 (43), 315 (29), 284 (49), 217 cm⁻¹ (10); ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C): δ = 11.91 ppm; ¹³C-NMR[¹H] (400 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C): δ = 147.6 ppm; Elementaranalyse (%) für CH₂N₈O₄ (190.02): gef: C 7.29, H 1.39, N 57.14; ber.: C 6.32, H 1.06, N 58.95; BAM-Fallhammer: 1 J (< 100–500 μm); Reibeapparat: < 5 N (< 100–500 μm); ESD: 0.3 J.

Die Synthese der Salze **5–8** und verwendete Methoden sind in den SI beschrieben.

Stichwörter: Empfindlichkeit · Energetische Materialien · Nitramine · Strukturaufklärung · Tetrazole

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10299–10302
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10438–10441

- [1] J. A. Agrawal, *High Energy Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [2] R. L. Willer, R. A. Henry, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5371–5374.
- [3] T. M. Klapötke, F. A. Martin, J. Stierstorfer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1487–1501.
- [4] L. Liu, C. He, C. Li, Z. Li, *J. Chem. Crystallogr.* **2012**, *42*, 816–823.
- [5] a) T. E. O'Connor, G. Fleming, J. Reilly, *J. Soc. Chem.* **1949**, *68*, 309–310; b) T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, *Helv. Chim. Acta* **2007**, *90*, 2132–2150; c) Y.-H. Joo, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15081–15090.
- [6] D. Fischer, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar, 15th, Pardubice, Tschechische Republik, 18.–20. April **2012**, *1*, 117–129.
- [7] M. A. Ilyushin, A. N. Terpigorev, I. V. Tselinskii, *Russ. J. Gen. Chem.* **1999**, *69*, 1645–1657.
- [8] D. Fischer, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8172–8175; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8311–8314.
- [9] M. Sućeska, EXPLO5V6.02 program, Brodarski Institute, Zagreb, Kroatien, **2014**.
- [10] R. Mayer, J. Köhler, A. Homburg, *Explosives 5. Aufl.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, *S*, 164.
- [11] a) J. W. Fronabarger, M. D. Williams, PCT Int. Appl. WO 2012003031, **2012**; b) Q.-L. Yan, S. Zeman, J.-G. Zhang, P. He, T. Musil, M. Bartošková, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 24282–24291.
- [12] N. B. Bolotina, M. J. Hardie, R. L. Speer, Jr., A. A. Pinkerton, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 808–814.

Eingegangen am 30. März 2015
Online veröffentlicht am 23. Juni 2015