

**Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München**

**Beiträge zur Chemie energetischer Amin-,  
Nitramin- und Tetrazol-Verbindungen**

vorgelegt von  
F. Xaver STEEMANN  
aus  
München

2009



## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 31. Juli 2009

*F. X. Steemann*

Dissertation eingereicht am 31. Juli 2009

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Konstantin KARAGHIOSOFF

Mündliche Prüfung am 20. August 2009

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2007 bis Juli 2009 am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE angefertigt.

## Danksagung

Mein Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE, für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante und fordernde Themenstellung, die fürsorgliche Betreuung und Unterstützung, stetige Diskussionsbereitschaft, die Anfertigung quantenchemischer Berechnungen und für wertvolle Anregungen und Vorschläge zur vorliegenden Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Konstantin KARAGHIOSOFF danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens der Dissertation.

Ich danke der Ludwig-Maximilians-Universität München, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt KL 636/11-1) und dem Army Research Laboratory (contract № W911NF-09-2-0018, W911NF-09-1-0120 und W011NF-09-1-0056) für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Akad. ORat Dr. Burkhard KRUMM danke ich für die Betreuung, das stetige wenn auch aussichtslose Bemühen, mir die Fußball-Bundesliga näher zu bringen, für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren, pünktlich zubereiteten Kaffee, Organisation der Mittagsverpflegung und für die Korrekturen und Anregungen bei Veröffentlichungen und auch der vorliegenden Arbeit.

Frau Irene S. SCHECKENBACH danke ich für die organisatorische Betreuung, das Aufstellen eines Süßigkeitentellers und ihre Fürsorge für Katzen.

Meinen Laborkollegen Karina R. TARANTIK, Norbert T. MAYR, Richard M. MOLL und Sebastian REST sei für das Erdulden gepflegter Musik, die angenehme und abwechslungsreiche Arbeit im Labor und Einsichten in die mannigfaltige Auslegbarkeit des Ausdrucks „sauberes Glasgerät“ und Fluktuationen im Galsgerätebestand des Labors gedankt.

Den Operatoren der Röntgenkristallstrukturuntersuchung danke ich für die Messungen meiner Kristalle und Herrn Dr. Matthias F. SCHERR für die Einweisung in und Hilfe bei der Auswertung der Messdaten. Herrn Stefan HUBER danke ich für die Untersuchung der Empfindlichkeiten der energetischen Verbindungen und bombenkalorimetrische Messungen.

Weiter danke ich allen Angehörigen der Analytikabteilung für ihre Arbeit.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre, unterhaltsame Gespräche, unvergessliche Aktionen und das beste Fußballspiel der Welt danke ich den Angehörigen des Arbeitskreises, insbesondere dem Dynamo Drophammer.

Ich danke meinen Praktikanten Klaus-Daniel UMLAND, Katharina BÖCK, Teresa DENNENWALDT, Alexander DIPPOLD, Anika KERN, Sebastian REST, Nadja M. BARL, Олеся КУЖЕЛЬ, Martin MANGSTL und Andrea HERRMANN für ihre motivierte Arbeit und den Mut, sich von mir betreuen zu lassen.

Besonders danke ich Frau Anja C. HÖRGER für die freundliche Bereitstellung eines Zellzählers. Nicht zuletzt möchte ich Herrn Achim GÜTLEIN und Herrn Mathias FEICHTBAUER für ihre jahrelange Freundschaft, die auch (wiederkehrende) Geschichten aus dem Labor aushält, für Grillabende und Feiern danken.

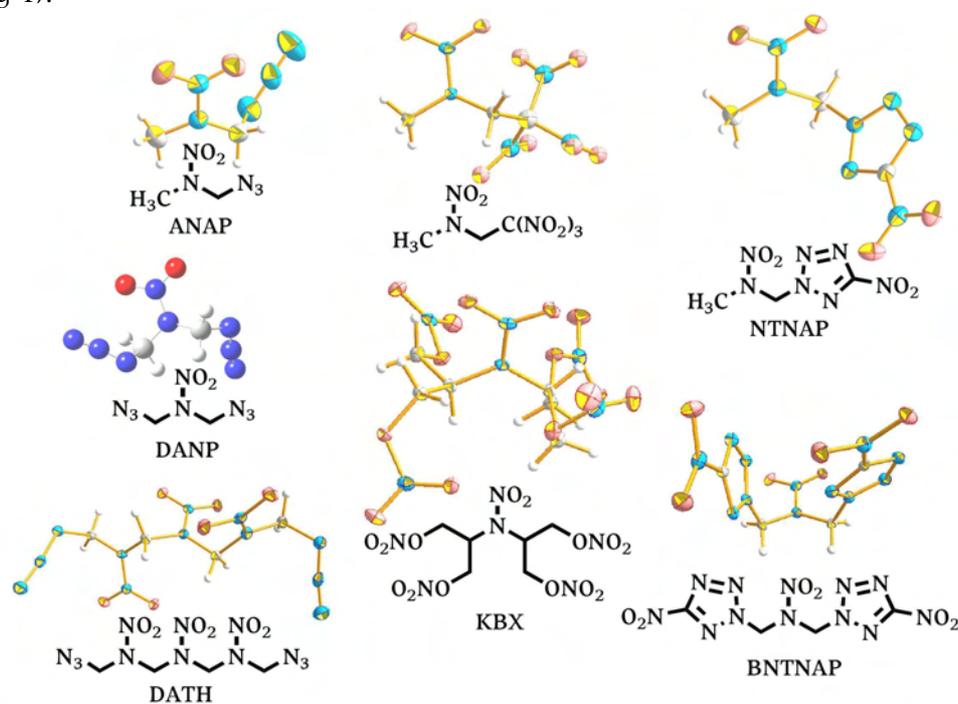
Ich danke meinen Eltern für die Unterstützung.



## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger energetischer Materialien. Das Ziel ist es, eine geeignete Verbindung oder Formulierung zu finden, um den Umwelt-unverträglichen aber gegenwärtig weit verbreiteten Explosivstoff RDX abzulösen. Neben einer ökonomischen Herstellung der Verbindung bzw. Komponenten soll die Stabilität der Verbindung bzw. Zubereitung den Forderungen nach gering oder unempfindlicher Munition Rechnung tragen und eine sichere Handhabung gewährleisten.

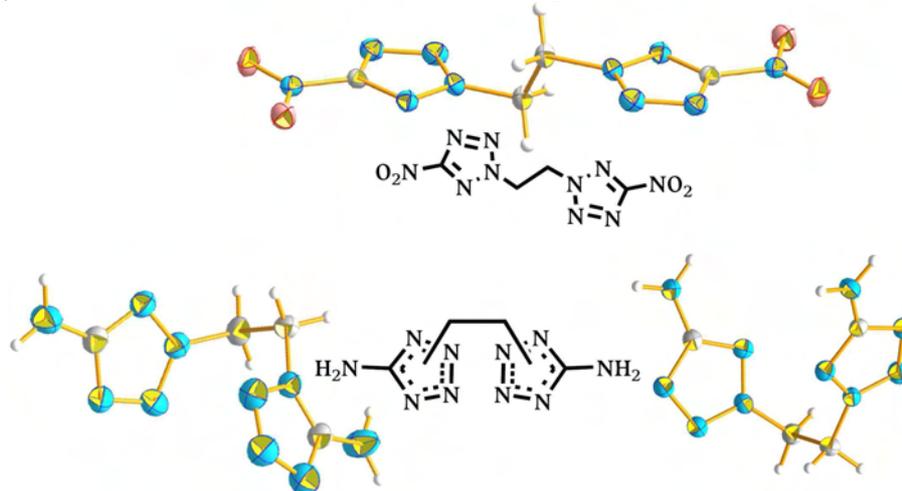
Dazu wurden azyklische Moleküle synthetisiert, welche unterschiedliche energetische Funktionalitäten in sich vereinen. Aus der Vielzahl an energiereichen Funktionalitäten wurden dabei die Azido-, Nitramino-, 5-Nitrotetrazol-, Nitro- und Nitrato-Funktionalitäten gewählt (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** Energetisch funktionalisierte Nitramine der vorliegenden Arbeit

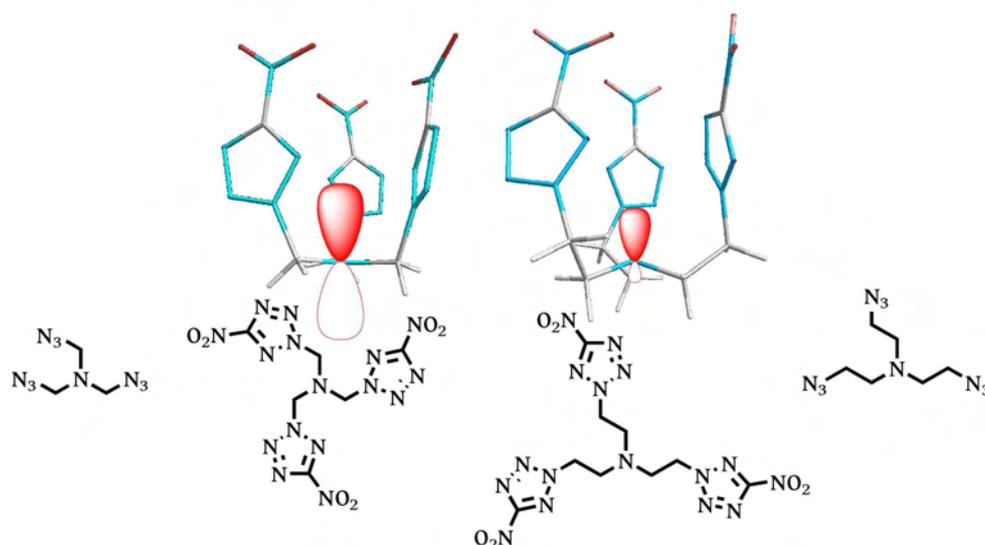
Diese Untersuchungen führten zur vollständigen Beschreibung der Azidoalkylnitramine ANAP, DANP und DATH. Weiter wurden die Detonationsparameter und Explosionsprodukte von Zubereitungen basierend auf Azidomethylmethylnitramin (ANAP) berechnet und die Empfindlichkeiten ausgewählter binärer Zubereitungen bestimmt. Das Nitrotetrazolyl-Alkylnitramin NTNAP wurde vollständig beschrieben und hinsichtlich seiner Kompatibilität mit Komponenten für Treibladungsformulierungen geprüft. Weiter wurde die bislang unbekannt Verbindung Bis(5-nitro-2H-tetrazol-2-ylmethyl)nitramin entdeckt und vollständig beschrieben. Als Vertreter der Nitro-funktionalisierten Nitramine wurde die Verbindung Methyl-2,2,2-trinitroethylnitramin beschrieben. Die vorliegende Arbeit zeigt eine neuartige Synthese dieser Verbindung auf, welche gegenüber der literaturbekannten ökonomische und sicherheitsrelevante Vorteile bietet. Die neu entdeckte Verbindung Bis(1,3-dinitratoprop-2-yl)nitramin („KBX“) vereint in sich Nitro-, Nitramino- und Nittrato-Funktionalitäten. KBX wurde als reine Komponente sowie in binären und ternären Zubereitungen erschöpfend beschrieben.

Weiter wurde Augenmerk auf kovalente Tetrazol-Verbindungen gelegt (Abbildung 2). Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die Verbindung 1,2-Bis(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan entdeckt und vollständig charakterisiert. Die Desensibilisierung der Verbindung in energetischen Zubereitungen wurde versucht. Die irrtümlicherweise als explosionsgefährlich beschriebenen isomeren Produkte der Umsetzung von 5-Aminotetrazolat mit 1,2-Dibromethan wurden eingehend untersucht und ihre Strukturen aufgeklärt.



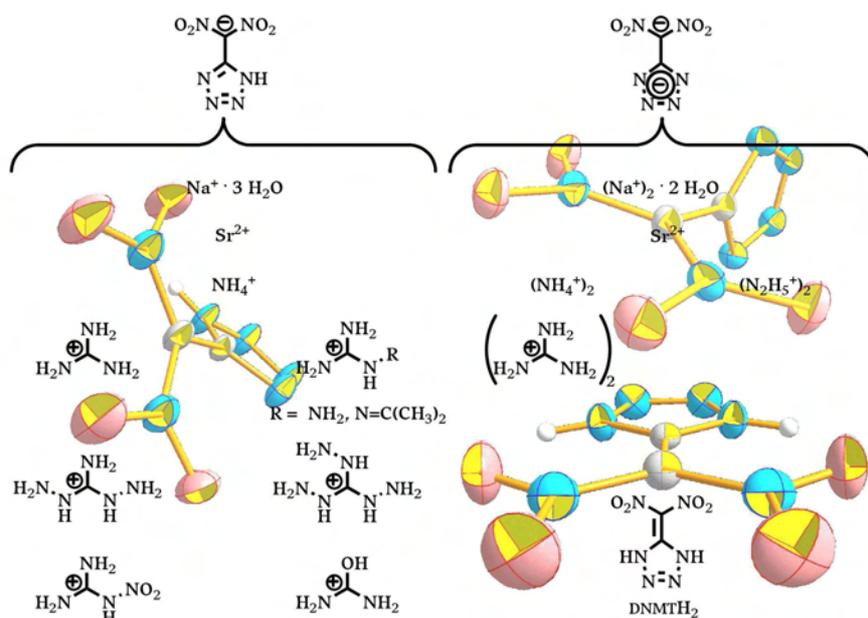
**Abbildung 2.** Kovalente Tetrazol-Verbindungen der vorliegenden Arbeit

Nitrotetrazol-substituierte Trialkylamine wurden erstmals synthetisiert und mit ihren Azido-Analoga verglichen (Abbildung 3). Die Empfindlichkeiten der Verbindungen und ihre chemische Reaktivität konnten mit den strukturellen Besonderheiten dieser Amine und mit quantenchemischen Berechnungen eindrucksvoll erklärt werden und stellen ein Beispiel für eine elektronische *Push-Pull*-Stabilisierung eines energetischen Moleküls dar. Derartige Stabilisierungen waren bislang vor allem durch Mesomerie von  $\pi$ -Elektronensystemen entlang von Mehrfachbindungen beschrieben worden (z.B. in FOX-7:  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ). Dieser Teil der Arbeit ist von besonderem akademischen Interesse und die beobachtete elektronische Mesomeriestabilisierung durch den Raum könnte neue Ansätze für die Synthesen neuartiger, gering-sensitiver energetischer Verbindungen erbringen. Eine weitere Stabilisierung der untersuchten Nitrotetrazol-funktionalisierten Trialkylamine durch Generation ihrer Salze schlug allerdings fehl.



**Abbildung 3.** Energetische Trialkylamin-Derivate der vorliegenden Arbeit

Untersuchungen energetischer Salze der Stickstoff-reichen Säure 5-Dinitromethylen-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol (DNMTH<sub>2</sub>) führten zur strukturellen Beschreibung der Säure und ihrer Salze und verschaffte Klarheit über das tatsächliche Vorliegen des Dinitromethylen-Tautomeren im festen Zustand (Abbildung 4). Strukturelle und spektroskopische Gemeinsamkeiten der Salze der zweibasigen Säure DNMTH<sub>2</sub> wurden entdeckt und eingehend untersucht. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Salze wurden im Vergleich untereinander und mit der Säure DNMTH<sub>2</sub> betrachtet. Die bislang unbekanntenen energetischen Triaminoguanidinium- und Uronium-Salze wurden dabei erstmals dargestellt und stellen interessante energiereiche Salze geringer Empfindlichkeit dar.



**Abbildung 4.** DNMTH<sub>2</sub> und ausgewählte Salze

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Untersuchung der an der Ludwig-Maximilians-Universität gegenwärtig verwendeten Schutzbekleidung für den Umgang mit explosionsgefährlichen und potentiell explosionsgefährlichen chemischen Verbindungen. Ihre

Schutzwirkung gegenüber Splintern bei Explosionen in Laborunfällen wurde durch mehrere eigens dazu entwickelte Verfahren unter der Gewährleistung hoher Reproduzierbarkeit und eines Höchstmaßes an Realismus geprüft. Die vorgestellten Testverfahren erlauben dabei eine realistischere Simulation als die herkömmlich verwendeten Methoden und sind speziell auf die Anforderungen für die Arbeit mit energetischem Material zugeschnitten. Die vorgenommene grobe Abschätzung der Schutzwirkung der geprüften Schutzhandschuhe erlaubte eine Optimierung des Selbstschutzes bei Arbeiten mit explosionsgefährlichem Material.

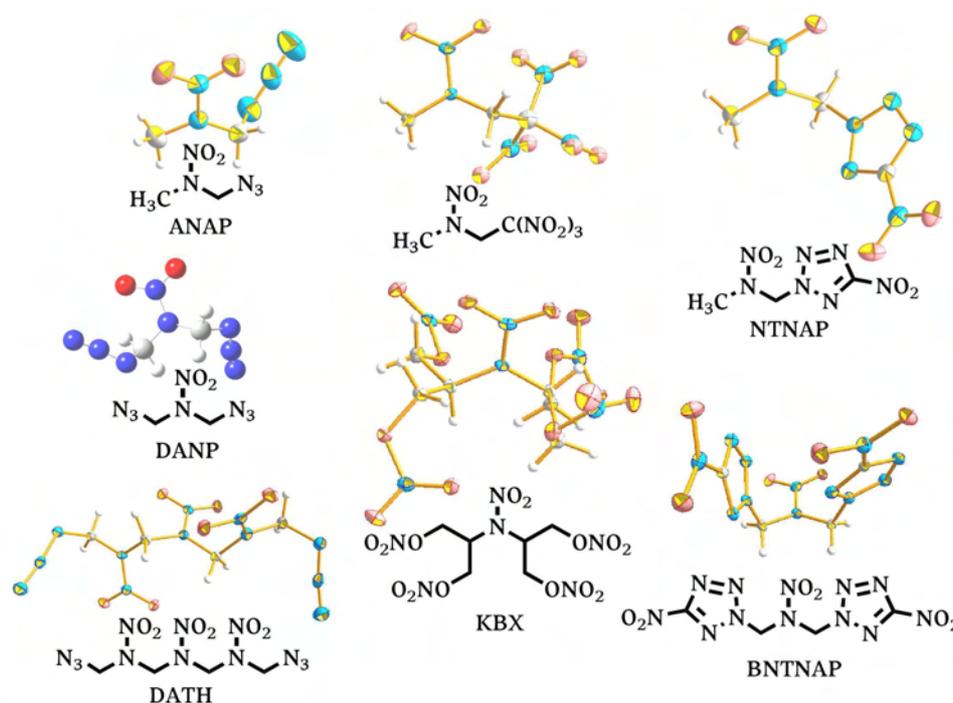
Ergänzend zu diesen Untersuchungen wurden improvisierte Explosivstoffe hergestellt, welche eine Auswahl an von Terroristen und Attentätern verwendeten Sprengstoffen repräsentieren. Diese Explosivstoffe und ihre Detonationsrückstände wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert, die erhaltenen Daten könnten sich bei der Entwicklung Laser-gestützter Analyseverfahren zur Sprengstoff-Früherkennung sowie bei forensischen Untersuchungen an Tatorten von Explosivstoff-Anschlägen als sehr wertvoll erweisen. Die erhaltenen Kenndaten bezüglich der Empfindlichkeiten der untersuchten improvisierten Explosivstoffe erlauben eine genauere Gefährdungseinschätzung im Falle von Bombenfunden und darauf aufbauend eine taktische Anpassung der Vorgehensweise bei der Entschärfung bzw. Vernichtung des Sprengsatzes.

Die Bildungsenthalpien und Detonationsparameter der äußerst empfindlichen Peroxid-Explosivstoffe Triacetontriperoxid (TATP), Hexamethyltriperoxiddiamin (HMTD) und Bis(dioxadiazacycloheptano)tetraazacyclohexan (BTTH) wurden quantenchemisch berechnet und experimentell überprüft. Dabei konnten im Falle von TATP Unstimmigkeiten zwischen experimentellen Daten, welche die quantenchemischen Ergebnisse bestätigten, und dem Literaturwert der Bildungsenthalpie, welcher gegenwärtig in Datenbanken (z.B. ICT Code) aufgeführt und zu Berechnungen als Referenz genutzt wird, festgestellt und der Literaturwert der Bildungsenthalpie von TATP als fehlerhaft entlarvt werden.

## Abstract

This thesis deals with the synthesis of novel energetic compounds in order to find a substance or formulation suitable for the replacement of the explosive RDX. RDX is widely used at present but not environmentally benign. A prospective replacement should be economical in its synthesis as well as safe to handle. The stability of the new compound or composition should be adequate to fulfill the requirements for low sensitive or insensitive ammunition.

In order to find such a compound, acyclic molecules combining various energetic functionalities were synthesized. From the large variety of energetic functionalities, the azido, nitramino, 5-nitrotetrazole, nitro, and nitrato functionalities were chosen (Figure 1).



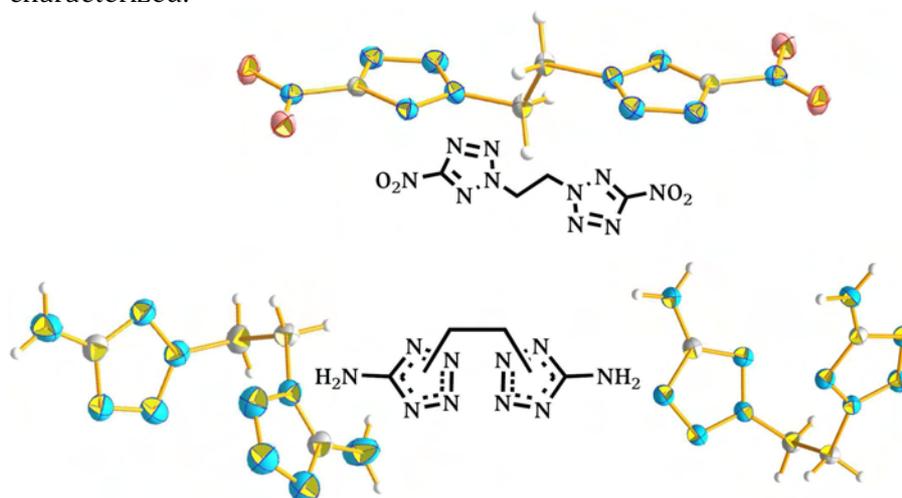
**Figure 1.** Energetically functionalized nitramines discussed in this work

The investigations led to a complete characterization of the azidoalkyl amines ANAP, DANP and DATH. Furthermore, detonation parameters and explosion products of azidomethyl-methylnitramine (ANAP) based compositions were calculated. The sensitivities of selected binary compositions were determined.

The nitrotetrazolylalkyl nitramine NTNAP was fully characterized and its compatibility with components of propellant formulations was tested. The heretofore unknown substance bis(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)methyl nitramine was discovered and thoroughly described. Methyl 2,2,2-trinitroethyl nitramine was investigated representing nitro functionalized nitramines. The thesis shows an alternative synthetic pathway for this compound, which is superior to the literature known procedure with respect to economy and safety. The novel compound bis(1,3-dinitratoprop-2-yl)nitramine ("KBX") displays nitro, nitramino and nitrato functionalities in one acyclic molecule. KBX was completely described as pure compound and as component of binary and ternary energetic mixtures.

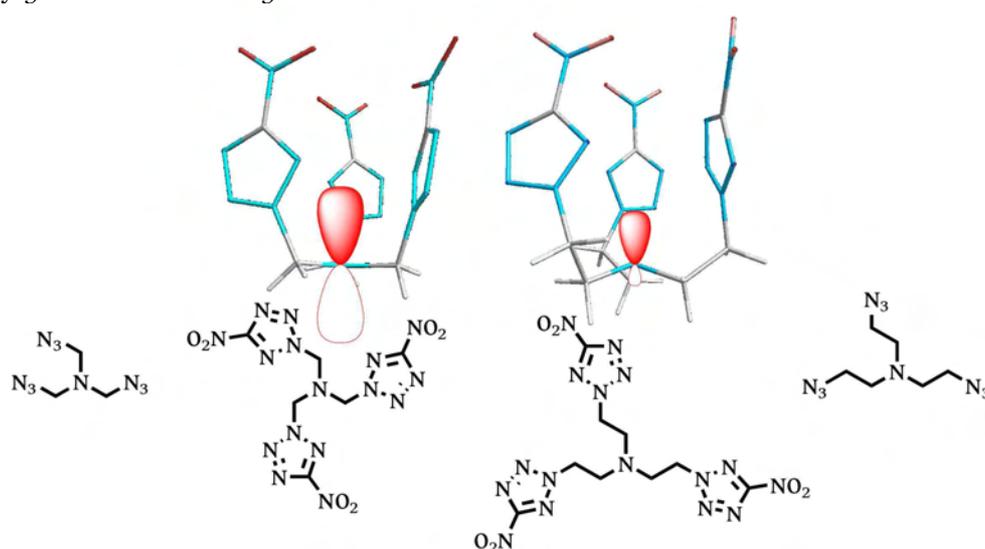
Further attention was drawn in this thesis to covalent tetrazole compounds (Figure 2). In the course of this work, 1,2-bis(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethane was discovered and fully

characterized. This compound was attempted to stabilize in energetic compositions. The isomeric products of the reaction of 5-aminotetrazolate with 1,2-dibromoethane were erroneously described as explosive in literature. These compounds were investigated and structurally characterized.



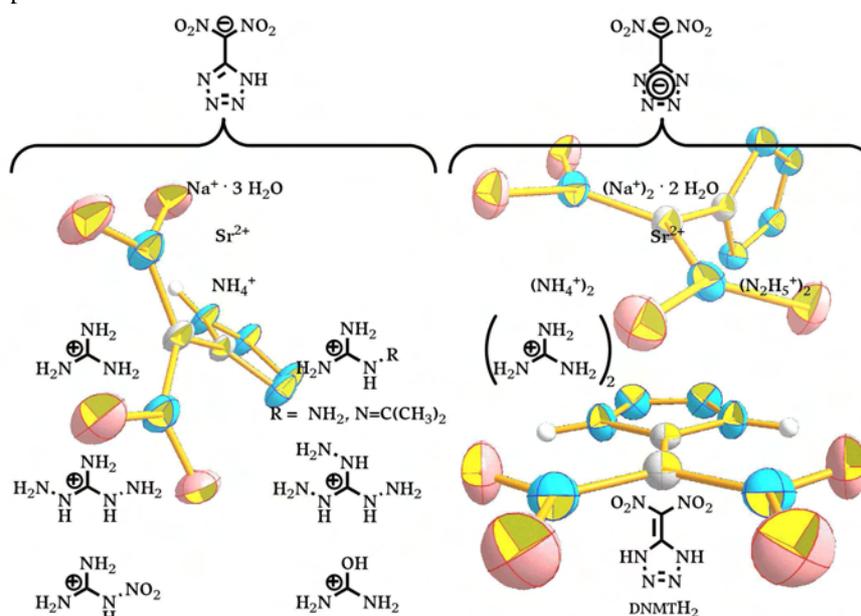
**Figure 2.** Covalent tetrazole compounds of the thesis

The first synthesis of nitrotetrazole substituted trialkylamines is reported in the thesis. The resulting compounds were compared with their azido analoga (Figure 3). The tetrazole amines displayed remarkable structural features. These features were used to explain the sensitivities and chemical reactivities of the compounds as were the results of quantum chemical calculations. The Tris(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)alkyl amines are examples for an electronic push-pull type stabilization of an energetic molecule. This kind of stabilization is known in literature mostly for mesomery of  $\pi$ -electron systems along multiple bonds (e.g. in FOX-7:  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ). This part of the thesis is of particular academic interest and the observed spatial electronic mesomery stabilization could furnish new hints for the syntheses of novel, low sensitive energetics. Further stabilization of the investigated nitrotetrazole functionalized amines by generation of energetic salts however failed.



**Figure 3.** Energetic trialkylamine derivatives investigated in the present work

Investigation of energetic salts of the nitrogen-rich acid 5-dinitromethylene-4,5-dihydro-1H-tetrazole (DNMTH<sub>2</sub>) resulted in the structural characterization of the acid as well as of some of its salts (Figure 4). It was discovered that salts of the diprotic acid DNMTH<sub>2</sub> have certain structural and spectroscopic features in common, which were closely investigated. Chemical and physical properties of the salts and the acid DNMTH<sub>2</sub> were compared. The heretofore unknown triaminoguanidinium as well as uronium salts were synthesized and are interesting energetic compounds with low sensitivities.



**Figure 4.** DNMTH<sub>2</sub> and some of its selected salts

The personal safety equipment currently in use at the Ludwig-Maximilians-Universität for the manipulation of energetic substances was another field of research in the thesis. Special test setups were developed to test the protective properties ensuring high reproducibility under the most realistic conditions possible. The test setups introduced in the thesis allow more realistic simulations than the commonly used test protocols, and are tailored to the manipulation of energetic substances. The rough estimation of the protective performance of the measures currently in use made optimizations of the personal protection possible and thus the work with explosive material safer.

Additionally, improvised explosives closely resembling the ones used by terrorists and assassins were manufactured. These explosives as well as their explosion residues were characterized using vibrational spectroscopy. The data obtained could be useful for the development of Laser-based analytical methods for the stand-off explosive detection as well as for forensic investigations of explosive crime scenes. Based on the sensitivity data collected for the improvised explosives, risk assessment in case of bomb findings could be improved and the disarming resp. destruction of the explosive device could be adopted accordingly.

Enthalpies of formation and detonation parameters of the extraordinarily sensitive peroxide explosives triacetone triperoxide (TATP), hexamethylene triperoxide diamine (HMTD) and bis(dioxadiazacycloheptano)tetraazacyclohexane (BTTH) were calculated quantum chemically and experimentally verified. In the case of TATP, discrepancies were observed between experimental results, which confirmed the calculation results, and the literature value of the enthalpy of formation, which is being used in data bases (e.g. ICT code) for reference. The literature value of the enthalpy of formation of TATP could be proven to be erroneous.



## Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	I
<b>Abstract</b>	V
<b>Einleitung</b>	1
<b>1. Definitionen und kurzer Überblick</b>	3
<b>2. Historischer Abriß</b>	5
<b>3. Probleme</b>	8
3.1. Toxizität	8
3.2. Signatur und Erosion	8
3.3. Sicherheit	8
<b>4. Trends und Stand der Forschung</b>	10
4.1. Munition und Treibladungen	10
4.2. Sprengstoffe	11
<b>5. Zielsetzung</b>	12
<b>6. Literatur</b>	13
<b>Hintergrund</b>	15
<b>1. Einleitung</b>	17
<b>2. Modellvorstellungen von Detonationen</b>	18
2.1. CHAPMAN-JOUGUET-Modell	18
2.2. Klassisches Modell der ebenen Detonationswelle	18
2.3. Verdünnungswelle und VON-NEUMANN-Spike	19
2.4. Kinetische Detonationstheorie	20
<b>3. Physikalisch-chemische Grundlagen</b>	22
<b>4. Berechnungen von Detonationsparametern</b>	24
<b>5. Empfindlichkeitsuntersuchungen</b>	27
5.1. Schlagempfindlichkeit	27
5.2. Reibeempfindlichkeit	28
5.3. Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung	30
5.4. Theoretischer Hintergrund	30
Zersetzungsmechanismen	30
NEZND- und <i>Multiphonon-Up-Pumping</i> -Modell	31
Molekülstruktur und Schlagempfindlichkeit	32
Empfindlichkeit von Mischungen	33
Empfindlichkeitswerte herkömmlicher Explosivstoffe	33
<b>6. Messung der Detonationsgeschwindigkeit</b>	35
6.1. DAUTRICHE-Methode	35
6.2. Optische Methode	36
<b>7. Literatur</b>	37
<b>Azidomethyl-Nitramine</b>	39
<b>1. Einleitung</b>	41
<b>2. Azidomethylmethylnitramin (ANAP)</b>	42
2.1. Synthese	42
2.2. Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung	42
<b>3. Bis(azidomethyl)nitramin (DANP)</b>	43
3.1. Synthese	43
3.2. Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung	43

<b>4. 1,7-Diazido-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (DATH)</b>	48
4.1. Synthese	48
4.2. Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung	48
<b>5. Energetische Eigenschaften</b>	53
5.1. Berechnungen und Bombenkalorimetrie	53
5.2. Empfindlichkeiten	55
5.3. Explosionsfähige Zubereitungen mit ANAP	56
<b>6. Fazit</b>	58
<b>7. Experimenteller Teil</b>	59
7.1. Acetoxymethylmethylnitramin	59
7.2. Chlormethylmethylnitramin	59
7.3. Azidomethylmethylnitramin (ANAP)	60
7.4. Bis(acetoxymethyl)nitramin (1) und 1,7-Diacetoxy-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (3)	60
7.5. Bis(chlormethyl)nitramin (2)	61
7.6. 1,7-Dichlor-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (4)	62
7.6. Bis(azidomethyl)nitramin (DANP) und 1,7-Diazido-2-nitro-2-azapropan (DATH)	62
7.6.1. Bis(azidomethyl)nitramin (DANP)	62
7.6.2. 1,7-Diazido-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (DATH)	63
<b>8. Literatur</b>	64
<b>Nitrotetrazolyl-Nitramine</b>	65
<b>1. Einleitung</b>	67
<b>2. Methyl-(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)methylnitramin (NTNAP)</b>	68
2.1. Synthese und Charakterisierung	68
2.1.1. Kernresonanzspektroskopie	68
2.1.2. Schwingungsspektroskopie	68
2.2. Strukturelle Eigenschaften	68
2.3. Energetische Eigenschaften	69
<b>3. Bis-((5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)methyl)nitramin (BNTNAP)</b>	71
3.1. Synthese und Charakterisierung	71
3.1.1. Kernresonanzspektroskopie	71
3.1.2. Schwingungsspektroskopie	71
3.2. Strukturelle Eigenschaften	72
3.3. Energetische Eigenschaften	74
<b>4. Fazit</b>	75
<b>5. Experimenteller Teil</b>	76
5.1. Synthese von Methyl-(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)methylnitramin (NTNAP)	76
5.2. Synthese von Bis-((5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)-methyl)nitramin (BNTNAP)	76
<b>6. Literatur</b>	78
<b>Nitro- und Nitrato-funktionalisierte Nitramine</b>	79
<b>1. Methyl-2,2,2-trinitroethylnitramin</b>	81
1.1. Einleitung	81
1.2. Synthese und Charakterisierung	81
1.3. Strukturelle Eigenschaften	82
1.4. Energetische Eigenschaften	84
<b>2. Bis-(1,3-dinitratoprop-2-yl)-nitramin (KBX)</b>	86
2.1. Einleitung	86
2.2. Synthese und Charakterisierung	86
2.2.1. Kernresonanzspektroskopie	86

2.2.2. Schwingungsspektroskopie	86
2.3. Strukturelle Eigenschaften	87
2.4. Energetische Eigenschaften	88
2.5. Versuche zur Desensibilisierung	89
2.5.1. Kompatibilität	89
2.5.2. Berechnungen	89
2.5.3. Experimente	96
<b>3. Weitere N-Alkyl-N-(1,3-dihydroxyprop-2-yl)amine</b>	97
<b>4. Fazit</b>	98
<b>5. Experimenteller Teil</b>	99
5.1. Kaliumnitroformat	99
5.2. Methyl-2,2,2-trinitroethylnitramin (2)	99
5.3. Bis(1,3-dihydroxyprop-2-yl)amin (3)	99
5.4. Bis(1,3-dinitratoprop-2-yl)nitramin (KBX)	100
<b>6. Literatur</b>	101
<b>1,2-Bistetrazolyethan-Derivate</b>	103
<b>1. Einleitung</b>	105
<b>2. 1,2-Bis(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)ethan (1)</b>	106
2.1. Synthese und Charakterisierung	106
2.2. Strukturelle Eigenschaften	107
2.3. Energetische Eigenschaften	108
<b>3. Ethylen-verbrückte 5-Aminotetrazole (2–4)</b>	110
3.1. Synthese und Charakterisierung	110
3.2. Strukturelle Eigenschaften	110
3.3. Energetische Eigenschaften	113
<b>4. 1,2-Bis(5-nitrimino-1H-tetrazol-1-yl)ethan</b>	114
4.1. Synthese und Charakterisierung	114
4.2. Energetische Eigenschaften	114
<b>5. Versuchte Synthesen von 1-(5-Amino-1H-tetrazol-1-yl)-2-(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)ethan</b>	115
<b>6. Ausblick</b>	116
<b>7. Fazit</b>	117
<b>8. Experimenteller Teil</b>	118
7.1. 1,2-Bis(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)ethan (1)	118
7.2. 1,2-Bis(5-aminotetrazolyl)ethan (2–4)	118
<b>9. Literatur</b>	120
<b>Energetische Amine</b>	121
<b>1. Energetische Trimethylamin-Derivate</b>	123
1.1. Einleitung	123
1.2. Tris(chlormethyl)amin (1)	124
1.2.1. Synthese und Charakterisierung	124
1.2.2. Strukturelle Eigenschaften	124
1.3. Tris(azidomethyl)amin (2)	126
1.3.1. Synthese	126
1.3.2. Strukturelle Eigenschaften	126
1.3.3. Energetische Eigenschaften	127
1.4. Tris(5-nitro-2H-tetrazol-2-ylmethyl)amin (3)	127
1.4.1. Synthese und Charakterisierung	127
1.4.2. Strukturelle Eigenschaften	127

1.4.3. Energetische Eigenschaften	129
1.5. Planarität der Amin-Funktionen in <b>1</b> bis <b>3</b>	130
1.6. Bis(2,2,2-trinitroethyl)amin ( <b>4</b> )	131
1.6.1. Synthese und Charakterisierung	131
1.6.2. Strukturelle Eigenschaften	132
1.6.3. Energetische Eigenschaften	132
<b>2. Energetische Triethylamin-Derivate</b>	133
2.1. Einleitung	133
2.2. Tris(2-azidoethyl)amin ( <b>6</b> )	134
2.2.1. Synthese und Charakterisierung	134
2.2.2. Energetische Eigenschaften	134
2.3. Tris(2-(5-nitro-2 <i>H</i> -tetrazol-2-yl)ethyl)amin ( <b>9</b> )	135
2.3.1. Synthese und Charakterisierung	135
2.3.2. Strukturelle Eigenschaften	137
2.3.3. Energetische Eigenschaften	142
2.4. Tris(2-nitratoethyl)amin	143
<b>3. Energetische Derivate des <i>tert</i>-Butylamins</b>	144
3.1. Einleitung	144
3.2. Tris(azidomethyl)methylamin	144
3.3. Tris(nitratomethyl)methylamin (nitrat) (freie Base)	145
3.4. Ringschluß-Reaktionen ausgehend von Tris(chlormethyl)methylamin	145
3.5.1. Diazetidin, Aziridin oder Piperazin	145
3.5.2. Synthesen und Charakterisierung	146
<b>4. Fazit</b>	149
<b>5. Experimenteller Teil</b>	151
5.1. Tris(chlormethyl)amin ( <b>1</b> )	151
5.2. Tris((5-nitro-2 <i>H</i> -tetrazol-2-yl)methyl)amin ( <b>3</b> )	151
5.3. Bis(2,2,2-trinitroethyl)amin ( <b>4</b> )	151
5.4. Tris(2-chlorethyl)amin ( <b>5</b> )	152
5.5. Tris(2-azidoethyl)amin ( <b>6</b> )	152
5.6. <i>N,N</i> -Bis(2-chlorethyl)-2-(5-nitro-2 <i>H</i> -tetrazol-2-yl)ethylamin ( <b>7</b> )	152
5.7. <i>N</i> -(2-Chlorethyl)-2-(5-nitro-2 <i>H</i> -tetrazol-2-yl)- <i>N</i> -(2-(5-nitro-2 <i>H</i> -tetrazol-2-yl)ethyl)ethylamin ( <b>8</b> )	153
5.8. Tris(2-(5-nitro-2 <i>H</i> -tetrazol-2-yl)ethyl)amin ( <b>9</b> )	153
5.9. Tris(chlormethyl)methylamin ( <b>10</b> )	154
5.10. 2,2,5,5-Tetrakis(chlormethyl)-1,4-piperazin ( <b>11</b> )	154
5.14. 2,2-Bis(chlormethyl)-1-aziridin ( <b>12</b> )	154
<b>6. Literatur</b>	156
<b>Dinitromethyltetrazol, Salze und Derivate</b>	157
<b>1. Dinitromethyltetrazol</b>	159
1.2. Einleitung	159
1.2. Synthese und Charakterisierung	160
1.2.1. Kernresonanzspektroskopie	161
1.2.2. Schwingungsspektroskopie	161
1.3. Strukturelle Eigenschaften	162
1.4. Energetische Eigenschaften	163
<b>2. Salze von Dinitromethyltetrazol</b>	165
2.1. Einleitung	165
2.2. Synthesen und Charakterisierung	166
2.2.1. Kernresonanzspektroskopische Charakterisierung	167

2.2.2. Schwingungsspektroskopische Charakterisierung	167
2.3. Strukturelle Eigenschaften	169
2.4. Energetische Eigenschaften	178
<b>3. Derivatisierungen</b>	<b>180</b>
3.1. Einleitung	180
3.2. Derivatisierungen an DNMT <sub>H</sub> <sub>2</sub>	180
3.3. Derivatisierungen an 1 <i>H</i> -Tetrazol-5-yl-essigsäureethylester (1)	181
3.3.1. Strukturelle Charakterisierung	182
3.3.2. Nitrierung	184
<b>4. Untersuchungen analoger Tetrazolylcarbonsäure-Verbindungen</b>	<b>185</b>
4.1. Synthesen	185
4.2. Charakterisierung	186
4.2.1. Spektroskopische Charakterisierung	186
4.2.2. Strukturelle Charakterisierung	187
<b>5. Fazit</b>	<b>192</b>
<b>6. Experimenteller Teil</b>	<b>193</b>
6.1. 2-(1 <i>H</i> -Tetrazol-5-yl)-essigsäureethylester (1)	193
6.2. 2,2-Dinitro-2-(1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)-essigsäureethylester (2)	193
6.3. 5-Dinitromethylen-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -tetrazol (DNMT <sub>H</sub> <sub>2</sub> )	194
6.4. Triaminoguanidiniumchlorid	194
6.5. Salze von DNMT <sub>H</sub> <sub>2</sub>	194
6.5.1. Natrium-5-dinitromethyl-1 <i>H</i> -tetrazolat-Trihydrat (3)	195
6.5.2. Dinatrium-5-dinitromethyltetrazolat-Dihydrat (4)	195
6.5.3. Strontiumbis(5-dinitromethyl-1 <i>H</i> -tetrazolat) (5)	195
6.5.4. Strontium-5-dinitromethyltetrazolat (6)	195
6.5.5. Ammonium-5-dinitromethyl-1 <i>H</i> -tetrazolat (7)	195
6.5.6. Diammonium-5-dinitromethyltetrazolat (8)	196
6.5.7. Dihydrazinium-5-dinitromethyltetrazolat (9)	196
6.5.8. Guanidinium-5-dinitromethyl-1 <i>H</i> -tetrazolat (10)	196
6.5.9. Aminoguanidinium-5-dinitromethyl-1 <i>H</i> -tetrazolat (11) und 2-(1-Methylethyliden)-hydrazincarboximid-amidinium-5-dinitromethyl-1 <i>H</i> -tetrazolat (11a)	196
6.5.10. Di(guanidinium)-5-dinitromethyltetrazolat (12)	196
6.5.11. <i>N,N'</i> -Diaminoguanidinium-5-dinitromethyl-1 <i>H</i> -tetrazolat (13)	197
6.5.12. Triaminoguanidinium-5-dinitromethyl-1 <i>H</i> -tetrazolat (14)	197
6.5.13. Nitroguanidinium-5-dinitromethyl-1 <i>H</i> -tetrazolat (15)	197
6.5.14. Uronium-5-dinitromethyl-1 <i>H</i> -tetrazolat (16)	197
6.6. 2-(1-Methyl-1 <i>H</i> - und 2-(2-Methyl-2 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)essigsäureethylester (17)	198
6.7. 2-(1-Ethyl-1 <i>H</i> - und 2-(2-Ethyl-2 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)essigsäureethylester (18)	198
6.8. 2-(1-(2-Hydroxyethyl)-1 <i>H</i> - und 2-(2-(2-Hydroxyethyl)-2 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)essigsäureethylester (19)	198
6.9. 2-(1 <i>H</i> -Tetrazol-1-yl)essigsäure- <i>iso</i> -propylester (20)	199
6.10. 2-(1 <i>H</i> -Tetrazol-1-yl)essigsäureethylester (21)	199
6.11. 2-(5-Methyl-1 <i>H</i> -tetrazol-1-yl)essigsäureethylester (22)	200
6.12. 2-(1 <i>H</i> -Tetrazol-1-yl)essigsäure (23)	200
6.13. 2-(5-Methyl-1 <i>H</i> -tetrazol-1-yl)essigsäure (24)	200
<b>7. Literatur</b>	<b>201</b>
<b>Forensische Untersuchungen</b>	<b>203</b>
<b>1. Gefahren und Schutzmaßnahmen beim Umgang mit Explosivstoffen</b>	<b>205</b>
1.1. Druckwirkung	206
1.2. Splitterwirkung	207

1.3. Weitere Effekte	209
<b>2. Untersuchung gebräuchlicher Schutzbekleidung</b>	<b>210</b>
2.1. Einleitung	210
2.2. Erste Versuche	210
2.2.1. Konzept	210
2.2.2. Aufbau und Durchführung	211
2.2.3. Auswertung und Ergebnisse	211
2.2.4. Schwachstellen	212
2.3. Versuche mit ballistischer Gelatine	212
2.3.1. Konzept	212
2.3.2. Aufbau und Durchführung	212
2.3.3. Auswertung und Ergebnisse	213
2.3.4. Schwachstellen	217
2.4. Versuche mit Plastilin	217
2.4.1. Konzept	217
2.4.2. Aufbau und Durchführung	217
2.4.3. Auswertung und Ergebnisse	217
2.4.4. Schwachstellen	220
2.5. Fazit	220
2.6. Experimenteller Teil	220
2.6.1. Herstellung und Kalibrierung der Gewebesimulation	220
2.6.2. Geprüfte Handschuhe	221
2.6.3. Synthese von Bleiazid	221
<b>3. Untersuchung Improvisierter Sprengmittel (IEDs)</b>	<b>222</b>
3.1. Einleitung	222
3.2. Synthesen und Zubereitungen	222
3.2.1. PETN	222
3.2.2. RDX	222
3.2.3. Treibladungspulver	223
3.2.4. Improvised Explosive Filler	223
3.2.5. Semtex und C-4	223
3.2.6. Harnstoffnitrat und Ammoniumnitrat-Aluminium	224
3.3. Analytik	224
3.3.1. PETN und RDX	225
3.3.2. Treibladungspulver	226
3.3.3. Improvised Explosive Filler	228
3.3.4. Semtex und C-4	231
3.3.5. Harnstoffnitrat und Ammoniumnitrat-Aluminium	235
3.4. Empfindlichkeitsuntersuchungen	236
3.5. Detonationsgeschwindigkeiten	237
3.6. Fazit	238
3.7. Experimenteller Teil	239
3.7.1. PETN	239
3.7.2. RDX	239
3.7.3. Treibladungspulver	240
3.7.4. Improvised Explosive Filler	241
3.7.5. Semtex	241
3.7.6. C-4	242
3.7.7. Harnstoffnitrat	242
3.7.8. Aluminium-Ammoniumnitrat	243
<b>4. Literatur</b>	<b>244</b>

<b>Peroxid-Explosivstoffe</b>	247
1. Einleitung	249
2. Synthese und Charakterisierung	251
2.1. TATP	251
2.2. HMTD	252
3. Berechnungen der Bildungsenthalpien	254
4. Bombenkalorimetrische Messungen	255
5. Berechnungen der Detonationsparameter	256
6. Fazit	258
7. Experimenteller Teil	259
7.1. Triacetontriperoxid (TATP)	259
7.2. Hexamethylentriperoxidddiamin (HMTD)	259
8. Literatur	260
<b>Material und Methoden</b>	261
1. Synthesen	263
2. Charakterisierungen	263
3. Berechnungen	264
4. Literatur	266
<b>Anhang</b>	267
Lebenslauf	269
Abkürzungen und Konventionen	271

# Einleitung



**Volksmusik allein kann die Welt nicht besser machen.**



Hansi HINTERSEER  
(\* 2. Februar 1954)

Skiprofi der 1970er, Ski-Weltcupsieger 1973 und  
Tiroler Idol der Volksmusik

(Photo mit freundlicher Genehmigung der Künstleragentur  
König GmbH, Wien, AT)



# Einleitung

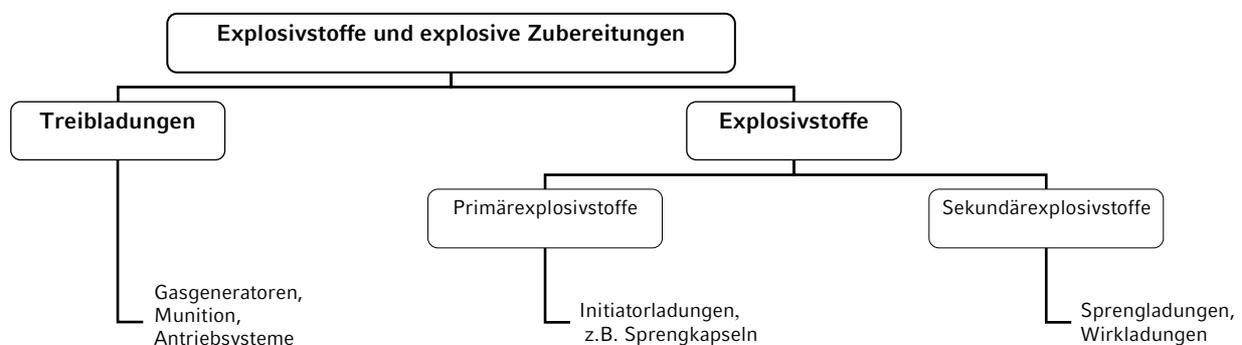
## 1. Definitionen und kurzer Überblick

Endotherme Verbindungen sind chemische Verbindungen, welche aufgrund einer endothermen Bildungsenthalpie thermodynamisch in der Lage sind, bei z.B. Zerfalls- oder Redoxreaktionen große Mengen an Energie an die Umwelt abzugeben. Energetischen Verbindungen ist es darüber hinaus kinetisch möglich, diese Energie in sehr kurzer Zeit abzugeben.

Von einer Explosion wird dann gesprochen, wenn bei einer chemischen Reaktion, insb. Oxidation oder Zerfall, Temperatur und/oder Druck schlagartig ansteigen<sup>[1]</sup>. Mit der dabei zu beobachtenden Gasentwicklung geht im Falle einer Explosion eine Druckwelle, welche akustisch als Knall wahrgenommen werden kann, einher. Ein Abbrand, bzw. eine Deflagration, liegt dann vor, wenn die Zersetzungsrates des Explosivstoffs geringer als die Schallgeschwindigkeit im unexplodierten Material ist, wird eine Zersetzung mit einer die Schallgeschwindigkeit übersteigenden Rate gefunden, spricht man von einer Detonation.<sup>[2]</sup>

Explosivstoffe oder Zubereitungen, welche sich in einer Deflagration zersetzen, können meist mit einer konstanten Abbrandgeschwindigkeit Gase erzeugen, weshalb Treibladungspulver und Gasgeneratoren aus diesen Explosivstoffen gewählt werden. Bei geeigneter Verdämmung kann eine Deflagration aber auch irreversibel in eine Detonation übergehen.

Explosivstoffe werden anhand ihres Abbrand- bzw. Explosionsverhalten und ihrer Empfindlichkeit gegenüber mechanischer oder thermischer Beanspruchung klassifiziert (Abbildung 1).\*



**Abbildung 1.** Einteilung von Explosivstoffen

Treibladungen deflagrieren unter starker Gasentwicklung. Diese Gasentwicklung wird genutzt, um einen Impuls auf eine ruhende oder bewegte Masse zu übertragen (z.B. Projektile oder Raumschiffe). Neben der zu erwartenden Gasmenge und dem Gasdruck beim Abbrand von Treibladungen sind auch die zu erwartende Abbrandtemperatur und Abbrandrückstände von technischem Interesse. Primäre und sekundäre Explosivstoffe können genutzt werden, um durch eine Stoßwelle einen Impuls an die Umgebung zu übertragen. Dabei werden in der Regel für Sekundärexplosivstoffe höhere Energien bei der Detonation erwartet als bei Primärexplosivstoffen. Jedoch sind letztere notwendig, um die deutlich unempfindlicheren Sekundärexplosivstoffe zu initiieren. Bei der Initiierung eines

\*) Im Abschnitt „Hintergrund“ wird auf diese Klassifizierung und Detonationsvorgänge näher eingegangen.

Sekundärexplosivstoffs überträgt die Detonation des Primärexplosivstoffs eine Stoßwelle auf den Sekundärexplosivstoff, welcher in Folge der Druckwelle detoniert.

## 2. Historischer Abriß

Explosivstoffe sind Materialien, die detonieren können. Sie können als Bestandteil von Munition oder unabhängig von dieser angewendet werden. Als Bestandteil von Munition ist die Beziehung von Explosivstoffen zu Waffen offensichtlich. Waffen sind im Prinzip alle Gegenstände, welche genutzt werden können, um zu kämpfen. Die Entwicklung von Waffen hält schon seit Urzeiten an. Von den ersten primitiven Holzprügeln über Steinäxte, Bronzebeile und Blankwaffen aus Metall bis hin zum Gewehr zieht sich die Entwicklung immer zerstörerischer Waffen wie ein roter Faden durch die Geschichte. Bereits die Spartaner nutzten 424 v. Chr. beim Kampf mit den Griechen um Delium eine frühe Form des Flammenwerfers gegen ihren Feind, damit kann angenommen werden, dass bereits zu dieser Zeit die Chemie bzw. die Entwicklung pyrotechnischer Mittel für kriegerische Zwecke herangezogen wurde.

Explosivstoffe gibt es in Europa schon seit den ersten Formulierungen für Schwarzpulver aus dem 13ten Jahrhundert<sup>[3]</sup>, die heute noch gebräuchliche Zusammensetzung wurde in China bereits im 12ten Jahrhundert erforscht. Der Freiburger Mönch Berthold SCHWARZ untersuchte der Legende nach die Verwendung des Schwarzpulvers als Treibladungspulver im 14ten Jahrhundert, ob er der Namensgeber der Mischung ist, ist strittig. Zwischen dem 14ten und dem 18ten Jahrhundert konzentrierte sich die Explosivstoff-Forschung hauptsächlich auf Schwarzpulver, dessen Herstellung und Verbesserung. Gegen Ende des 14ten Jahrhunderts wurde bereits eine Feuerwaffe entwickelt, die mit einem Gewicht von 4.5 kg tragbar war. Quecksilberfulminat ( $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ ) wurde von dem englischen Chemiker Edward HOWARD entdeckt.<sup>[4]</sup> Alexander J. FORSYTH ließ sich die Verwendung von Quecksilberfulminat in Zündhütchen 1807 patentieren. Ammoniumperchlorat wurde 1832 von Eilhard MITSCHERLICH entdeckt. Die erste Synthese von Nitrostärke durch Henri BRACONNOT (1833) markiert den Anbruch der modernen Explosivstoff-Forschung. Die Entdeckungen von Nitriertem Papier (1837, Theophile Jules PELOUZE), Ammoniumpikrat (1841, R. F. MARCHAND<sup>[5]</sup>), Pikrinsäure (bereits 1771 von Peter Woulfe entdeckt, 1843 Struktur durch Auguste LAURENT geklärt), Schießbaumwolle (1845, Christian Friedrich SCHÖNBEIN), Nitroglycerin (1846, Asconio SOBRERO; 1853 von V. F. PETRUSHEVSKII auf Magnesia aufgezogen als erster Dynamit-Vorläufer), Trinitrotoluol (TNT, 1863, Joseph WILBRAND), Tetryl (N-Methyl-N,2,4,6-tetranitroanilin, 1879, MICHLER und MEYER) und des Hohlladungseffektes (1888, Charles E. MUNROE) fallen alle in das 19te Jahrhundert. Ebenso die Entdeckung der Diazo-Verbindungen durch Peter GRIESS. Auch begannen damals bereits fortschrittliche Entwicklungen im Feld der Treibladungen mit der Entwicklung des „*smokeless powder*“ für die Munition von Sportschützen (1865) und die erste hülsenlose Munition in Gestalt von formgepressten Schwarzpulverstücken (1860), später in Gestalt von Nitrocellulose-Formstücken (1884, Paul VIEILLE). Ballistit (1888, Alfred NOBEL) und Cordit (1888–1889, W. KELLNER), für raucharme Treibladungen entwickelt, stellen die historisch ersten Double-Base-Treibladungen dar. Auch wurde 1885 der vor New York befindliche Flood Rock mit 34 000 kg Dynamit und 11 000 kg Kaliumchlorat-Nitrobenzol gesprengt. Ein spektakuläres Großereignis, das als „*The Hell Gate Blast*“, die damals größte Sprengung der Welt, Geschichte machte. Die Entdeckung von 1,3,5-Trinitrohexahydro-1,3,5-triazin (RDX) durch HENNING (1899) und die Entwicklung Aluminium-beinhaltender Explosivstoffe („*aluminized explosives*“, R. ESCALES, 1899) markieren das Ende des 19ten Jahrhunderts.

Zu Beginn des 20ten Jahrhunderts wurde Nitrostärke in stabiler Form produziert. Bemerkenswert ist, dass Nitrostärke, die in ihrer Leistung hinter Nitrocellulose zurücksteht, nicht Kopfschmerzen durch Hautkontakt verursacht, wie dies viele andere Explosivstoffe, z.B. TNT und Nitroglycerin, tun. Auch die Entwicklung von Akardit und Centralit (1906) als Stabilisatoren für Treibladungspulver zeigt die damaligen Bemühungen um sichere Explosivstoffe. In derselben Zeit wurde auch das hochgiftige Quecksilberfulminat durch das etwas weniger giftige Bleiazid in Detonatoren abgelöst. Ammoniumpikrat (1909 für panzerbrechende Munition) und TNT (1912 als Standardsprengladung der US Army) gingen in Anwendung und Tetrazen (1910, K. A. HOFMANN), Tetranitroanilin (TNA, 1912–1913, B. J. FLURSCHEIM) und Bleistyphnat (1914, E. von HERZ) wurden entdeckt. Während

des Ersten Weltkrieges wurden Amatol (1915) und Ammonal (1917) als Zubereitungen auf TNT-Basis entwickelt. Ungefähr 2.5 Mt Explosivstoff wurden angewendet und führten zu schätzungsweise 10 Millionen Toten. Auch Pyrotechnika, insbesondere zur Gefechtsfeldbeleuchtung und Positionsmarkierung, wurden exzessiv verbraucht: Allein britische Truppen benutzten 10 Millionen Positionsfackeln im Monat. Die gesammelten Erfahrungen im Umgang mit Munition zeigten deutlich Schwachstellen bei der Munitionssicherheit und der Zuverlässigkeit der Ladungen. In Folge dessen wurden große Geldmengen des Militärbudgets zwischen beiden Weltkriegen auf Munitionsprogramme verwendet. Mündungsfeuer-arme (*flashless*) und Waffen-schonende (*low erosion*) Munition wurde entwickelt, komplett Feuer- und Rauch-freie Munition wurde allerdings nicht gefunden. Die Lagerfähigkeit und Abhängigkeit der Explosivstoff-Leistung vom Lagerzustand der Munition war ebenfalls Schwerpunkt damaliger Untersuchungen. Auch die Entwicklung formbarer Plastiksprengstoffe wie die RDX-basierte Zubereitung C-3 fällt in die Zeit zwischen beiden Weltkriegen. Die Beobachtung des Blast-Effekts führte zur Entwicklung von Tritonal, Torpex und Minol. Zumischung von Aluminium in diesen explosiven Zubereitungen führte zu einer Verstärkung der Druckwelle der Explosion.

Desensibilisierung von RDX durch Beimischung von Bienenwachs ebnete im zweiten Weltkrieg auf alliierter Seite den Weg für den Einsatz der 2-Tonnen-Bomben des Typs „Blockbuster“ ab April 1941, eine Zubereitung basierend auf RDX und TNT mit der Bezeichnung *Composition B* wurde als Wirkladung von Splitterbomben eingesetzt. Die Knappheit im TNT-Nachschub zwischen 1941 und 1942 führte 1941 zur Prozessoptimierung der TNT-Synthese. Es wurde entdeckt, dass die Reihenfolge der Reaktanten-Mischung erheblichen Einfluss auf die Ausbeute hatte: Die Umstellung auf die Zugabe von Nitriersäure zu Toluol anstelle der Zugabe von Toluol in die Nitriersäure verdreifachte die US-amerikanische TNT-Produktion und bremste die Bestrebungen, Ersatz für TNT zu finden. In den im Zweiten Weltkrieg eingesetzten Munitionssorten der Artillerie fanden die vergleichsweise neuen Verbindungen RDX und PETN in reiner Form keine Anwendung, lediglich in desensibilisierten Zubereitungen war ihre Verwendung sicher genug. Der Kampf gegen das deutsche Afrika-Korps offenbarte die Notwendigkeit kräftigerer Munition zur Panzerabwehr, das bislang angewendete Ammoniumpikrat, welches aufgrund der vergleichsweise geringen Empfindlichkeit erst nach Durchbrechen der Panzerung explodierte, war den gegnerischen Panzerungen nicht gewachsen. Die Untersuchung binärer Explosivstoffmischungen erwirkte sensitivere Ladungen, welche damit bereits in dem Moment explodierten, in welchem der Gefechtskopf der Panzerabwehrmunition auf die Panzerung prallte. Erst die ternäre Mischung von PETN, RDX und TNT (sog. PTX-2 bzw. *Picantiny Ternary Explosive 2*) wies die geeigneten Leistungs- und Empfindlichkeitswerte auf. Auch die Anfänge der militärischen Anwendung von Hohlladungen fallen in die Zeit des Zweiten Weltkrieges. Hohlladungen werden seitdem in Gefechtsköpfen zur Bekämpfung von gepanzerten Hartzielen eingesetzt.

Die Entwicklung und der Einsatz der Atombombe markieren neben dem Ende des Zweiten Weltkrieges zugleich den Anbruch der Ära des nuklearen Wettrüstens während des Kalten Krieges. Die Ansprüche an neue Explosivstoffe wurden aufgrund der veränderten strategischen Lage überdacht. Nach wie vor wurde großen Wert auf gesteigerte Brisanz bei gesenkter Empfindlichkeit und billiger Produktion gelegt, aber auch lange Lagerfähigkeit und Toleranz gegenüber extremen klimatischen Verhältnissen rückten in den Vordergrund. Als neue Entwicklungen sind PLX (*Picantiny Liquid Explosive*), eine 1945 von L. H. ERIKSEN und J. W. ROWAN entwickelte Formulierung aus Nitromethan (95 %) und Ethylen-dinitramin, die Zubereitungen C-4 und Semtex, PB-RDX (*plastic-bonded RDX*), HTA-3 (*high temperature explosive*), Octol-70/30 und Octol-75/25 zu nennen. Erhebliche Neuerungen wurden auch mit der Entwicklung der MOX (*metal oxidizer explosives*, 1950) und der sog. *Slurry*-Zubereitungen (1958) erzielt. *Slurry*-Zubereitungen sind die explosiven binären Mischungen von explosionsfähigem Oxidationsmittel (z.B. Ammoniumnitrat) und organischem Brennstoff (z.B. Diesel) und werden z.B. unter der Bezeichnung ANFO (*ammonium nitrate fuel oil*) im Bergbau als effektive und kaum empfindliche Explosivstoffe eingesetzt. In den 1970er Jahren wurden thermobarische Bomben entwickelt, meist Aluminium enthaltende Sprengladungen, deren Detonation atmosphärischen Sauerstoff zur

kompletten Umsetzung des Explosivstoffs benötigt ( $\Omega < 0$ )\*, damit in der Wirkung durch das Wetter beeinflusst wird. Zugleich aber sind thermobarische Bomben wesentlich effektiver als konventionelle Bomben gleicher Masse.

---

\* ) Die Sauerstoffbilanz  $\Omega$  ist definiert als das prozentuale Verhältnis der Masse an bei der Detonation an die Umwelt abgegebenem ( $\Omega > 0$ ) oder der Umwelt entzogenem ( $\Omega < 0$ ) Disauerstoff zur Masse des Explosivstoffs bzw. der explosiven Zubereitung. Damit ist  $\Omega$  aus der Summenformel des Explosivstoffs unter Annahme der Oxidation der Elemente berechenbar.

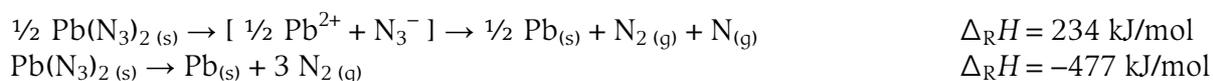
### 3. Probleme

#### 3.1. Toxizität

Explosivstoffe sind offensichtlich Gefahrstoffe. Je nach Empfindlichkeit des jeweiligen Explosivstoffes gegenüber Belastungen wie Schlag, Reibung, Hitze oder elektrostatische Entladung birgt seine Handhabung ein mehr oder weniger großes Risiko, bei einer unbeabsichtigten Explosion der Ladung Schaden zu erleiden. Bei überlagerter Munition auftretende Entmischung der Komponenten stellt eine zusätzliche nicht zu unterschätzende Gefährdung, insbesondere für Kampfmittelräumer dar.

Doch obwohl sogar dem Laien klar ist, dass die explosive Wirkung in Gestalt von Splintern und Druck verheerend wirken kann, wird oft vergessen, dass Explosivstoffe und oft auch die bei ihrer Zersetzung freigesetzten Produkte nicht ungefährlich sind.

Bleiazid, welches immer noch in militärischen Sprengkapseln eingesetzt wird<sup>[6]</sup>, setzt hochgiftige und sich im Körperfett anreichernde Bleiaerosole nach



frei.<sup>[7]</sup> Akute Intoxikation mit Blei kann Vergiftungserscheinungen in Gestalt von Anämie, Bauchschmerzen und neurologischen Schäden hervorrufen.<sup>[8]</sup> RDX, der am häufigsten verwendete Bestandteil militärischer Sprengmittel, ist giftig für Regenwürmer und kann daher Ökosysteme nachhaltig schädigen.<sup>[9, 10]</sup> Perchlorate haben in Amerika insbesondere in der Nähe viel benutzter Schießplätze die Trinkwasserqualität drastisch gesenkt.<sup>[11]</sup>

Damit wird vor allem in der Nähe von militärischen Übungsgebieten die Natur nachhaltig durch Giftstoffe geschädigt, auch wenn durch die Sprengkraft des Explosivstoffes vergleichsweise geringe Flurschäden entstanden sind.

#### 3.2. Signatur und Erosion

Für die Entwicklung von Treibladungen ausschlaggebende Probleme stellen Erosion und die Signatur der Munition dar. Da bei einer Detonation stets große Gasmengen bei hoher Temperatur freigesetzt werden, ist eine gewisse Erosion des Verschussgeräts unausweichlich. Zudem können Ablagerungen fester oder flüssiger Detonationsprodukte oder auch Reste der Treibladung im Verschussgerät die Funktion des Waffensystems massiv beeinträchtigen oder sogar zerstören. Die Zusammensetzung der Treibladung bestimmt dabei, welche Explosionsgase beim Abschuss der Munition auftreten, und bietet so einen Anhaltspunkt, um Treibladungen mit möglichst wenig korrosiven, flüssigen oder gar festen Detonationsprodukten zu entwickeln.

Von taktischer Bedeutung hingegen ist die Signatur der Munition, bzw. die Signatur des Abbrands der Treibladung. Signatur-reduzierte und -freie Treibladungen vermindern das Risiko, dass der Standort des Schützen bzw. des Waffensystems durch Rauchfahnen der Waffe oder Rauchspuren des Geschosses (Rakete oder Missile) enttarnt wird.

#### 3.3. Sicherheit

Der vermutlich bedeutendste Aspekt bei der Entwicklung von explosiven und explosionsfähigen Verbindungen und Zubereitungen ist ihre Sicherheit in der Handhabung. Zu keinem Zeitpunkt bevor der fertige Gefechtskopf im Ziel auftrifft darf sich das energetische Material explosiv zersetzen.

In der chemischen Synthese und der späteren mechanischen Verarbeitung ist das energetische Material mannigfaltigen mechanischen Belastungen ausgesetzt. Durch

Reibung, z.B. Rühren heterogener Gemenge im Reaktor oder beim Umfüllen, durch Druck und Wärme, z.B. im Extruder, durch Schlag und Stoß, z.B. beim Verladen, und auch durch elektrostatische Entladung, z.B. beim Transport, kann empfindliches explosives Material zur Detonation gebracht werden. Weiter stellen Brände von Munitionslagern und auch Feindbeschuss kritische Situationen dar, in denen es zur unbeabsichtigten Detonation des Explosivstoffs kommen kann.



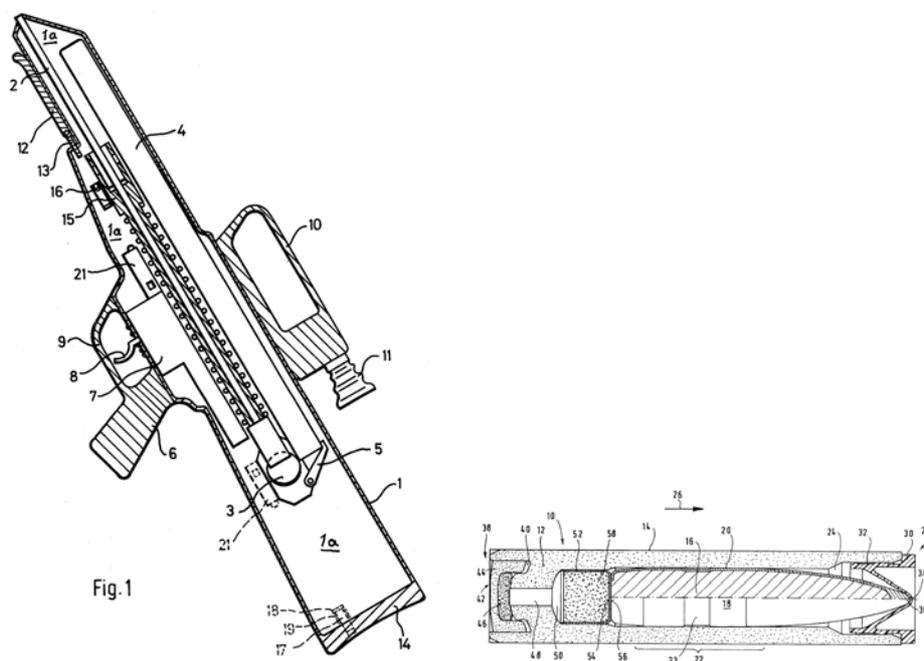
**Abbildung 2.** Munitionssicherheit

## 4. Trends und Stand der Forschung

Das Bestreben, neue Verbindungen und Zubereitungen zu finden, die in ihrer Brisanz die bislang bekannten in den Schatten stellen, und dabei kaum empfindlich sind, hält immer noch an. Doch äußert sich das immer stärker werdende Sicherheitsbewusstsein bei der Erforschung neuer energetischer Materialien zusätzlich in dem Anspruch, Explosivstoffe zu entwickeln, die die Belastung der Umwelt mit toxischen Verbindungen infolge der Explosion so gering wie nur möglich halten sollen. Bei allen Entwicklungen steht jedoch zudem noch der Prüfstein der wirtschaftlichen Umsetzbarkeit im Wege: Neue Explosivstoffe müssen möglichst einfach und billig herzustellen sein. Somit hat sich z.B. 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (HNIW, CL 20) bislang nicht als Ersatz für RDX durchsetzen können.

### 4.1. Munition und Treibladungen

Nicht nur signaturfreie und erosionsfreie Treibladungen sind Ziel aktueller Forschung, auch hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit stellt die Entwicklung der hülsenlosen Munition hohe Anforderungen. Das Konzept der hülsenlosen Munition ist dabei, das Projektil derart in die Treibladung einzuarbeiten, dass eine Ummantelung der Munition durch eine Metallhülse überflüssig wird. Das erbringt im Wesentlichen zwei Vorteile: Zum einen werden Ressourcen geschont, da kein Metall für die Produktion von GeschöÙhülsen benötigt wird, zum anderen wird die resultierende Munition leichter oder bei gleicher Masse effektiver als herkömmliche Munition. Das Konzept wurde im von Heckler & Koch entwickelten Sturmgewehr G11 umgesetzt (Abbildung 3).



**Abbildung 3.** Das Gewehr G11<sup>[12]</sup> und hülsenlose Munition<sup>[13]</sup>  
 G11: 1 Gehäuse, 1a Hohlraum, 2 Lauf, 3 Schlagbolzen, 4 Magazin, 5 Patronenzuführung, 6 Griffstück, 7 Gehäuse, 8 Abzug, 9 Abzugsbügel, 10 Tragegriff, 11 Visiereinrichtung, 12 Spannhebel, 13 Bolzen, 14 Schulterstütze, 15 Gaskolben, 16 Ausbuchtung, 17 Ramme, 18 Rammkopf, 19 Spiralfeder, 20 Kragen, 21 Piezozünder; hülsenlose Munition: 10 Patronenkörper, 12 Preßkörper, 14 Versiegelung, 16 GeschöÙ, 18 GeschöÙkern, 20 GeschöÙmantel, 22 GeschöÙheck (liegt an Innenwand von 12 an), 23 Einschnürung, 24 GeschöÙaufnahme-raum, 26 Flugrichtung, 28 vorderes Ende, 30 Kunststoff-Kappe, 32 Klebeschicht, 34 Kegelspitze, 36 GeschöÙspitze, 38 hinteres Ende, 40 Aufnahme-raum, 42 Anzündhütchen, 44 Schutzkappe, 46 Anzündladung, 48 Durchgangsbohrung, 50 axialer Raum, 52 napfförmige Kupferkappe, 54 Boden, 56 GeschöÙboden, 58 Verstärkungsladung

## 4.2. Sprengstoffe

Die Entwicklung ziviler Sprengstoffe hat sich nach Einführung der *Slurry*-Zubereitungen nicht merklich bewegt. Der militärische Sektor ist an spezialanwendbaren Explosivstoffen insbesondere für thermobare Bomben interessiert, das Projekt, das giftige RDX durch einen weniger empfindlichen, weniger giftigen und deutlich energetischeren Explosivstoff zu ersetzen, läuft immer noch.

## 5. Zielsetzung

Die Anforderungen an neuartige energiereiche Materialien lassen sich nur schwer unter einen Hut bringen. Hochenergetische Verbindungen sind zumeist nicht gerade unempfindlich gegenüber mechanischer Belastung und die Prüfung der Giftigkeit neuer chemischer Verbindungen nimmt oftmals viel Zeit und Geld in Anspruch. Zudem werden mitunter die Ansprüche an die Lagerfähigkeit der Verbindung nicht erfüllt und kaum eine chemische Verbindung ist mit allen anderen energetischen Verbindungen kompatibel, was wiederum die Möglichkeiten für neuartige explosive Zubereitungen stark einschränkt. Die wohl wichtigsten Ansprüche an neue Explosivstoffe seien hier noch einmal kurz aufgezählt:

- Hoher Energieinhalt, hohe Brisanz
- Geringe Empfindlichkeit, sichere Handhabbarkeit
- Geringe oder besser keine Giftigkeit
- Stark begrenzte Löslichkeit in (Trink-)Wasser
- Lange Lagerfähigkeit
- Vom umgebenden Klima (Kälte, Hitze, Feuchte) unabhängige Leistung
- Billige, einfache und Ressourcen-schonende Synthese/Produktion

Der aktuell angelegte „Maßstab“ für neue Explosivstoffe ist dabei RDX. Neue Explosivstoffe müssen somit „besser“ als RDX sein.

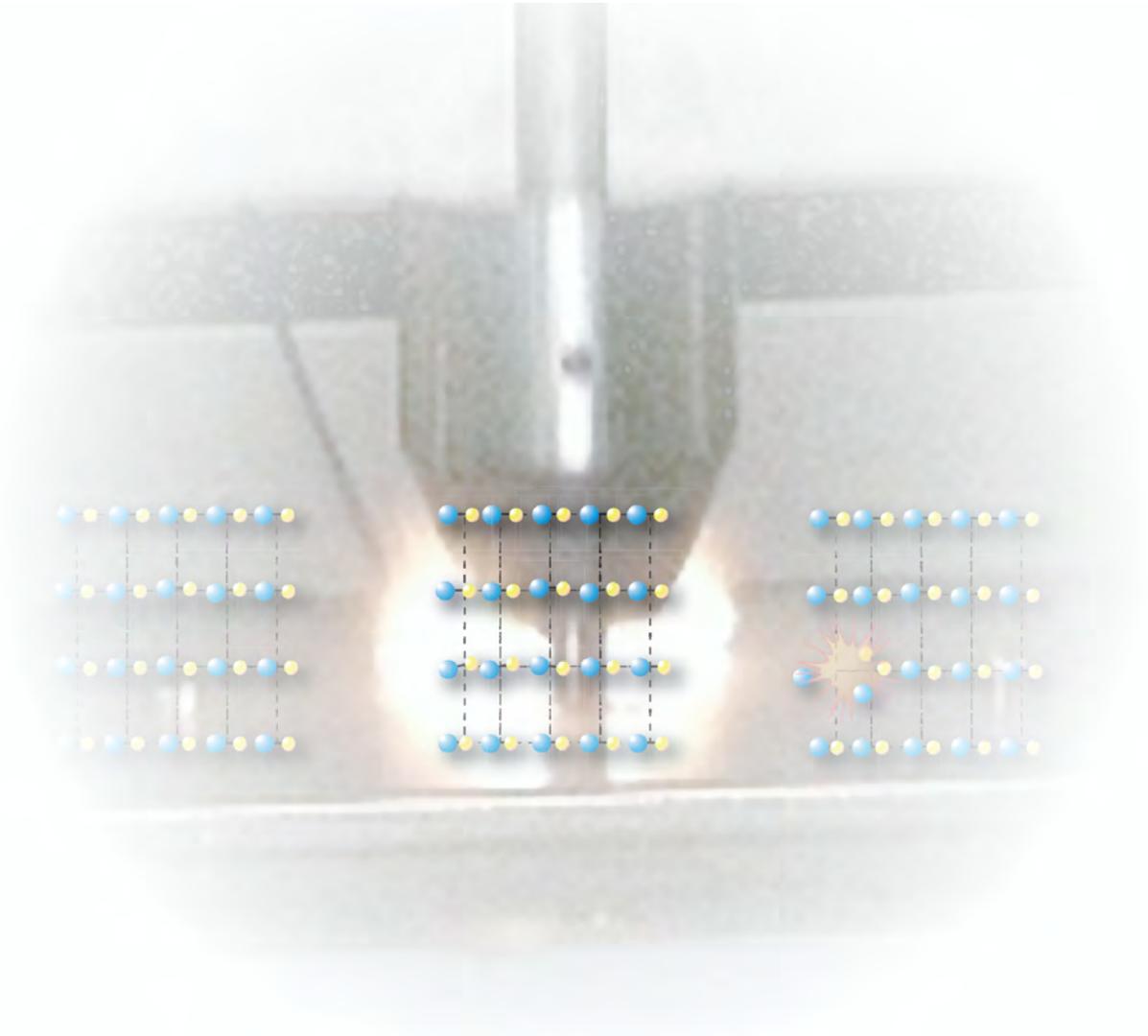
Die vorliegende Arbeit soll Wege erschließen, diesen Zielen näher zu kommen.

## 6. Literatur

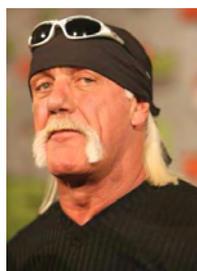
- [1] Explosionsfähige Atmosphären - Explosionsschutz - Teil I: Grundlagen und Methodik; EN 1127-1:2007, EN 1127-1:2007, **2008**.
- [2] J. Köhler, A. Homburg, R. Meyer, *Explosivstoffe*, 10 Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [3] M. Graecus, *Liber Ignium*, **13. Jahrhundert**.
- [4] E. Howard, *Philosophical Transactions R. Soc.* **1800**, 90, 204-238.
- [5] R. F. Marchand, *J. Pr. Chem.* **1841**, 23, 863.
- [6] TM 43-0001-38: Army Ammunition Data Sheets for Demolition Materials (D. o. t. Army), 1994.
- [7] T. M. Klapötke, G. Holl, *Green Chem.* **2001**, 3, G75-G77.
- [8] F. X. Reichl, *Taschenatlas der Toxikologie*, Goerg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**.
- [9] P. Y. Robidoux, J. Hawari, G. Bardai, L. Paquet, G. Ampleman, S. Thiboutot, G. I. Sunahara, *Arch. Environ. Con. Tox.* **2002**, 43, 0379-0388.
- [10] C. T. Phillips, R. T. Checkai, R. S. Wentsel, Toxicity of Selected Munitions and Munition-Contaminated Soil on the Earthworm (*Eisenia foetida*) (M. Edgewood Research Development and Engineering Center Aberdeen Proving Ground), 1993.
- [11] P. B. Duncan, R. D. Morrison, E. Vavricka, *Environmental Forensics* **2005**, 6, 205 - 215.
- [12] T. Möller, D. Ketterer (Heckler & Koch GmbH), DE, US 4 078 327, **1978**.
- [13] J. Fibranz, K. Redecker, R. Fritz (Dynamit Nobel AG), DE, DE 4 207 629 A1, **1993**.



# Hintergrund



**You need to know the whole picture of this business.**



Hulk HOGAN (Terrence „Terry“ Gene BOLLEA)  
(\*11. August 1953)  
Zeitgenössischer Profi-Wrestler und Schauspieler



# Hintergrund

Das Kapitel „Hintergrund“ soll zunächst die gängigsten Theorien zu Vorgängen in einem Explosivstoff bei der Detonation erklären und damit die Grundlagen zur theoretischen Behandlung von Detonationsvorgängen legen. Die klassische und die kinetische Detonationstheorie werden vorgestellt.

Darauf aufbauend werden die zur Beschreibung des Detonationsvorganges notwendigen physikalischen Grundlagen erklärt und gezeigt, wie daraus resultierend Detonationsparameter berechnet werden können, die als Kenndaten für die zu erwartende Leistung eines neuen

Explosivstoffs herangezogen werden können.

Da neben der Leistung eines Explosivstoffs auch dessen Empfindlichkeit einen äusserst bedeutenden Aspekt für die Entwicklung neuartiger energetischer Materialien darstellt, wird im zweiten Teil dieses Kapitels auf Empfindlichkeitsuntersuchungen an Explosivstoffen und Theorien zur Zersetzung eingegangen. Mit der Beschreibung zweier Messverfahren zur Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit eines Explosivstoffs endet dieses Kapitel.

## 1. Einleitung

Da eine Detonation eine chemische Reaktion ist, welche mit Überschallgeschwindigkeit abläuft, blieb lange Zeit verborgen, was im Explosivstoff vor sich geht, wenn dieser explodiert. Mittlerweile gibt es ausgefeilte Methoden, chemische Reaktionen mit zeitlichen Auflösungen im Femtosekunden-Bereich zu verfolgen. Diese erlauben die Prüfung der etablierten Detonationstheorien, welche die Vorgänge im reagierenden Explosivstoff physikalisch-chemisch zu beschreiben versuchen.

Die Detonationstheorie erlaubt es, bei bekannten Parametern einer explosiven Verbindung ihr Verhalten bei der Explosion, ausgedrückt in den Detonationsparametern wie Detonationsdruck, -temperatur oder -energie, mathematisch abzuschätzen. Die durch Messungen gestützten Kenngrößen erlauben einen Vergleich zwischen verschiedenen Explosivstoffen hinsichtlich ihrer Leistung.

Neben deutlich gesteigerter Detonationsenergie soll ein neuartiger Explosivstoff jedoch auch stets ein Mindestmaß an Stabilität gegenüber mechanischer Beanspruchung aufweisen. Die Empfindlichkeit einer energetischen Verbindung insbesondere gegenüber Schlag, Reibung und elektrostatischer Entladung ist maßgebend für die praktische Anwendbarkeit der Verbindung als Explosivstoff.

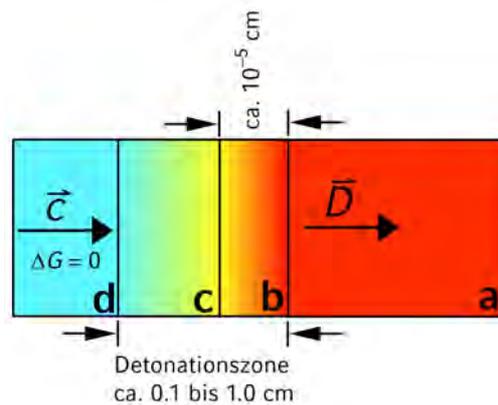
## 2. Modellvorstellungen von Detonationen

### 2.1. CHAPMAN-JOUGUET-Modell

D. L. CHAPMAN und E. JOUGUET<sup>[1-3]</sup> entwickelten unabhängig voneinander eine Theorie zu Detonationsvorgängen.

Die Detonation spielt sich dabei in einer Detonationszone, die sich mit Detonationsgeschwindigkeit  $D$  senkrecht zu ihrer Oberfläche durch den Explosivstoff bewegt, ab. In dieser Detonationszone sind alle Eigenschaften des Systems einheitlich. Die große Geschwindigkeit, mit der sich die Detonationszone durch den Explosivstoff bewegt, kann als plötzlicher Anstieg der thermischen Bewegung der Explosivstoffmoleküle und -atome betrachtet werden und bewirkt extrem schnelle chemische Reaktionen. Die Detonationszone kann in Stoß- und Reaktionszone weiter unterteilt werden. Die Stoßzone ist dabei dem unreaktierten Explosivstoff zugewendet, in ihr steigt die thermische Bewegung der Explosivstoffteilchen an, bis chemische Reaktionen beginnen, welche in der Reaktionszone ablaufen (Abbildung 1). Am Ende der Reaktionszone liegen die Reaktionsprodukte im chemischen Gleichgewicht vor ( $\Delta G = 0$ ) und bewegen sich mit der lokalen Schallgeschwindigkeit  $c$  der gasförmigen Reaktionsprodukte. Es gelten Massen-, Impuls- und Energieerhaltung.

Die Forderung nach einem chemischen Gleichgewicht zwischen den Reaktionsprodukten wird als CHAPMAN-JOUGUET-Bedingung, oder kurz CJ-Bedingung, bezeichnet.



**Abbildung 1.** Detonationszone in einem festen Explosivstoff (nach <sup>[4]</sup>)

a) Unreaktierter Explosivstoff; b) Stoßzone, c) Reaktionszone, d) Reaktionsprodukte

Aus der CJ-Bedingung folgt, dass sich die Detonationszone und die Reaktionsprodukte an der Detonationszone mindestens mit lokaler Schallgeschwindigkeit bewegen müssen, um den Gleichgewichtszustand aufrecht zu erhalten.

### 2.2. Klassisches Modell der ebenen Detonationswelle

J. v. NEUMANN<sup>[5]</sup> untersuchte den Mechanismus, durch welchen die Detonationswelle sich im Zuge einer Explosion durch den Raum ausbreitet: Die Detonationswelle bewegt sich als infinitesimal dünne Ebene<sup>y</sup> mit Detonationsgeschwindigkeit  $D$  senkrecht zu ihrer Oberfläche und initiiert in einer angrenzenden Schicht des noch nicht reaktierten Explosivstoffs eine Detonation, wobei sie eine mathematische Unstetigkeit in der Materialgeschwindigkeit hervorruft, vorstellbar als schockartiger mechanischer Stoß mit einer Massengeschwindigkeit von ca. 1500 m/s. Dieser Mechanismus scheint bei höheren Temperaturen effektiver zu sein. Das klassische Modell der ebenen Detonationswelle ist

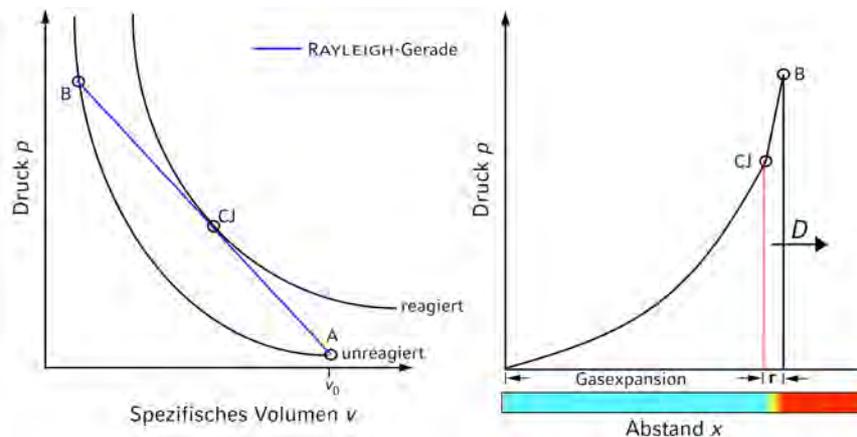
<sup>y</sup>) Ist der Explosivstoff seitlich entlang der Detonationsrichtung verdämmt, so wird die Detonationsfront insbesondere an den Seiten nicht perfekt planar sein, sondern konkav gewölbt. Dieser Effekt wird mit der ZELDOVICH-V. NEUMANN-DÖRING-Theorie (ZND)<sup>[6]</sup> berücksichtigt, in welcher eine gewölbte Detonationsfront angenommen wird.

allerdings nur auf ebene Detonationswellen in absolut begrenzten Explosionen und im stationären Zustand anwendbar, die Detonationszone sei infinitesimal dünn aber zu den Seiten hin nicht begrenzt, die Reaktionsprodukte liegen direkt hinter der Detonationszone im chemischen und thermodynamischen Gleichgewicht vor, die chemische Reaktion läuft augenblicklich ab und die Detonationszone durchquert den Explosivstoff mit konstanter Geschwindigkeit (stationärer Zustand). An der Detonationszone oder auch -front springt das System vom Edukt- zum Produktzustand.

### 2.3. Verdünnungswelle und VON-NEUMANN-Spike

Im einfachen Modell wurde angenommen, dass die gasförmigen Reaktionsprodukte komprimiert bleiben und nicht hinter der Detonationsfront expandieren. Diese Annahme ist jedoch nur für räumlich begrenzte Explosionen im stationären Zustand gültig.

Zu Beginn der Detonation wird der Explosivstoff zuerst durch die auftreffende Stoßfront unzersetzt komprimiert. Im  $p(v)$ -Zustandsdiagramm (Abbildung 2, links) entspräche dies dem Zustand B, bei welchem das System im Eduktzustand bei hohem Druck ist.



**Abbildung 2.**  $p(v)$ -Diagramm und  $p(x)$ -Diagramm einer Detonation

Dieser Zustand entspricht der Grenze zur Reaktionszone ( $r$  in Abbildung 2, rechts) und wird im  $p(x)$ -Diagramm als VON-NEUMANN-Spike bezeichnet. In den zuvor beschriebenen Modellen wird der VON-NEUMANN-SPIKE vernachlässigt.

Da sich nun durch den Stoß die Energie des unreaktierten Explosivstoffs vergrößert hat, können chemische Reaktionen ablaufen, die das System in den Produktzustand überführen wobei die Reaktionsprodukte zuerst komprimiert entstehen. Die Geschwindigkeit der Produkte entspricht der Detonationsgeschwindigkeit  $D$ , somit gelten Gleichgewichtsbedingungen, das System liegt im CJ-Punkt vor, das Ende der Reaktionszone ist erreicht (CJ in Abbildung 2). Nun können die Produktgase expandieren, man spricht von einer Verdünnungs- oder TAYLOR-Welle. Im  $p(x)$ -Graphen (Abbildung 2, rechts) zeigt sich das in einem paraboloiden Druckabfall hinter dem CJ-Punkt.

Der genaue Verlauf der Verdünnungswelle wird von der Expansionsisentrope\* der Produktgase, der Menge an Explosivstoff und der Verdämmung beeinflusst.

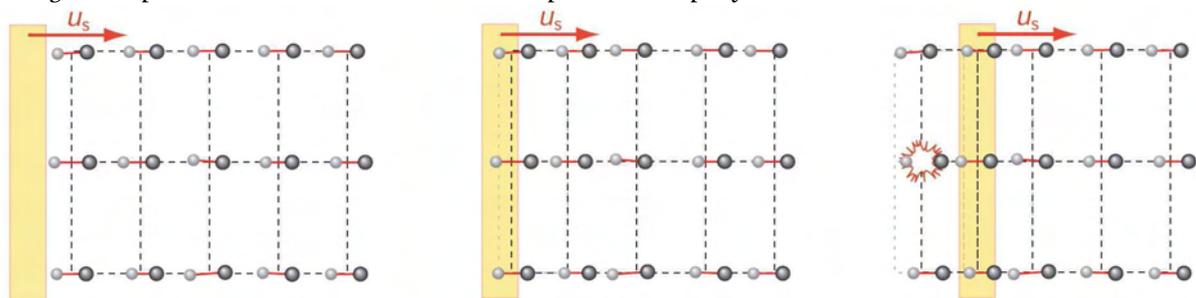
In den einfacheren Detonationsmodellen werden Verdünnungswellen nicht berücksichtigt.

\*)  $p$ - $v$ -Isentropen können mit Rechenprogrammen (z.B. FORTRAN BKW<sup>[7]</sup>) aus der aus den chemischen Gleichgewichten der Produktgase berechneten Energie im Gleichgewicht und den ebenso erhaltenen Gasmengen mit der RANKINE-HUGONIOT-Gleichung berechnet werden oder nach  $p = p_{CJ} (v_{CJ} / v)^\gamma$  mit  $\gamma$  als Verhältnis der spezifischen Wärmen (für größere Druckbereiche nicht mehr konstant) abgeschätzt werden.

## 2.4. Kinetische Detonationstheorie

Die Kinetische Detonationstheorie nach F. E. WALKER<sup>[8]</sup> liefert eine für den Chemiker leicht verständliche, mikroskopische Erklärung der Vorgänge in einem Explosivstoff während der Detonation und von dabei beobachteten Phänomenen, welche mit der klassischen Theorie allein nicht zu erklären sind.

Nach der Kinetischen Detonationstheorie findet ein Impulsübertrag von der Stoßwelle auf die Explosivstoff-Moleküle statt. Dabei treten in dem Explosivstoff inter- und auch intramolekulare Scherkräfte aufgrund des starken Unterschieds der kinetischen Energie des ruhenden Materials und der Stoßwelle auf, die Ionen, freie Atome, thermisch aktivierte Molekülfragmente und Radikale erzeugen (Abbildung 3). Dieser Prozess tritt bevorzugt an Kristallflächen, Defekten und Leerstellen auf, wo die Moleküle nicht so fest in einen Verband eingebunden sind wie im übrigen Kristall, und erklärt die Beobachtung, dass größere einkristalline Explosivstoffe (wenige Flächen, kaum Defekte und Leerstellen) weniger empfindlich sind als in ihrer amorphen oder polykristallinen Form.



**Abbildung 3.** Zur Kinetischen Detonationstheorie

Die Stoßfront (gelb) trifft mit der Geschwindigkeit  $u_s$  auf den kristallinen Explosivstoff (links), der sowohl um seine Gitterposition als auch entlang der Bindungen schwingt, komprimiert diesen (Mitte) und beschleunigt die Moleküle, welche dabei fragmentieren und dann reagieren können (rechts).

An Orten, an denen genügend Radikale, Ionen, freie Atome oder thermisch aktivierte Molekülfragmente sind, können lokale Reaktionszentren, in denen der Explosivstoff umgesetzt wird, entstehen und wachsen. Diese Zentren verhindern den Abbruch der die Detonation einleitenden chemischen Reaktion, indem in ihnen selbsterhaltende exotherme Reaktionen ablaufen. Die für das Fortbestehen der chemischen Reaktionen der Detonation notwendige Mindestanzahl an Reaktionszentren wird erhalten, wenn der Energiefluß von der Stoßwelle in den Explosivstoff einen kritischen Wert  $E_{\text{krit}}$  überschreitet, der nach

$$E_{\text{krit}} = \frac{t p^2}{\rho_0 u_s}$$

von der Dauer  $t$ , über welche die Stoßfront der Geschwindigkeit  $u_s$  auf den Explosivstoff der anfänglichen Dichte  $\rho_0$  beim Detonationsdruck  $p$  (0.03–0.4 kbar) einwirkt, abhängt.<sup>[9]</sup>

Der Energieübertrag von der Stoßwelle auf die kinetische Energie der Explosivstoffmoleküle bewirkt den Bruch kovalenter Bindungen an oder nahe an der Stoßfront. Die dabei entstehenden Radikale, Ionen, freien Atome und thermisch aktivierten Fragmente kombinieren neu und reagieren binnen  $10^{-14}$ – $10^{-12}$  s exotherm, die dabei freigesetzte Reaktionsenthalpie treibt die Detonation voran. Bemerkenswert ist, dass die Dimension der Detonationsgeschwindigkeit (km/s) der Dimension von molekularen Schwingungen ( $\text{Å}/10^{-13}$  s) entspricht. Die Stoßfront der Detonation fährt somit binnen einer molekularen Schwingung über die schwingende Bindung hinweg.

Anders als bei der klassischen Detonationstheorie herrscht an der 10 bis 100 Å breiten Stoßfront kein energetisches Gleichgewicht, insbesondere zwischen Translation und

Schwingung nicht, weshalb dort auch die Detonationstemperatur prinzipiell<sup>#</sup> nicht bestimmbar ist.<sup>[10]</sup> Aus den eindimensionalen Geschwindigkeiten entlang der Stoßachse werden jedoch Temperaturen von 10 000 bis 30 000 K geschätzt.

Zustandsgleichungen wie in der klassischen Theorie sind bei der Kinetischen Theorie für eine Beschreibung des Systems ungeeignet.

Die Raten der Energiefreisetzung oder auch Reaktionsraten können aus den relativen Schwingungsgeschwindigkeiten der beteiligten Atom-Paare und -Gruppen mit der physikalischen Kinetik bestimmt werden.

Die beobachtete geringfügige Veränderung der Detonationsgeschwindigkeit durch Druck- oder Temperaturerhöhung kann mit der Kinetischen Detonationstheorie erklärt werden, wenn berücksichtigt wird, dass die bindungsbrechende Schwingung sich im Explosivstoff nur mit der relativen Schwingungsgeschwindigkeit bewegen kann, was Detonationsgeschwindigkeiten auf Werte zwischen 5 und 9 km/s beschränkt und erklärt, warum in einkristallinen Explosivstoffen unter Umständen Anisotropie in der Detonationsgeschwindigkeit beobachtet werden kann (z.B. bei RDX und PETN<sup>[11]</sup>).

---

<sup>#</sup>) Da die Temperatur sich in einer ungeordneten BROWNSchen Teilchenbewegung äußert und an der Stoßfront die Stoßwelle eine gleichförmig gerichtete Bewegung den Teilchen aufzwingt, ist der Widerspruch offenbar.

### 3. Physikalisch-chemische Grundlagen

Die ideale Gasgleichung der Form

$$pV = nRT$$

mit der idealen Gaskonstanten  $R$  erlaubt es, für eine bekannte Temperatur  $T$  Druck  $p$  und Volumen  $V$  einer bekannten Stoffmenge  $n$  eines idealen Gases zu bestimmen. Für die Berechnung des Detonationsdrucks genügt diese Gleichung allerdings nicht, weil stark von idealem Verhalten abgewichen wird.

Die BECKER-KISTIAKOWSKY-WILSON-Gleichung

$$pv = (1 + x e^{\beta x}) RT \quad x = \frac{k}{v T^\alpha}$$

mit der Kovolumenkonstante  $k$  berücksichtigt das Eigenvolumen der Moleküle der gasförmigen Komponenten, die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  wurden durch Vergleich mit Messwerten ermittelt<sup>[12]</sup>.

Für extrem geringe Temperaturen würde jedoch der Druck unendlich groß. COWAN und FICKETT<sup>[13]</sup> erweiterten die BECKER-KISTIAKOWSKY-WILSON-Gleichung zu

$$pv = (1 + x e^{\beta x}) RT \quad x = \frac{\kappa \sum x_i k_i}{v (T + \theta)^\alpha}$$

wodurch auch  $(\partial p / \partial T)_V$  positiv gehalten wird. Die Kovolumenkonstante wurde durch die gewichtete Summe der Produkte aus den Molenbrüchen  $x_i$  und den geometrischen Kovolumina  $k_i$  der gasförmigen Komponenten  $i$  ersetzt. Der BECKER-KISTIAKOWSKY-WILSON-NEUMANN-Parametersatz (BKWN-Parametersatz)  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$  und  $\theta$  wurde durch Angleichen der Rechenergebnisse an Messwerte erhalten.

Für Feststoffe kann diese Gleichung jedoch nicht verwendet werden. COWAN und FICKETT<sup>[13]</sup> schlugen eine Gleichung der Form

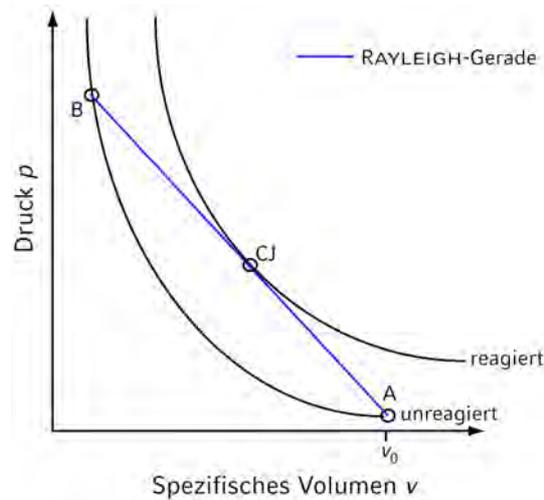
$$p = p_1(V) + a(V)T + b(V)T^2$$

mit den Faktoren  $p_1(V)$ ,  $a(V)$  und  $b(V)$  als polynome Funktionen der Materialverdichtung  $\eta = V^\circ(T^\circ) / V = \rho / \rho_0$  relativ zur Kristalldichte des Feststoffs im Standardzustand vor, welche sich als COWAN-FICKETT-Zustandsgleichung für Feststoffe bewährt hat.

Das  $p(v)$ -Diagramm stellt einen Parabelast dar, welcher auch als HUGONIOT-Kurve bezeichnet wird, und repräsentiert alle erlaubten Zustände, die durch eine Schockwelle beliebiger Stärke eingenommen werden können<sup>[14]</sup>. Es kann für den nicht reagierten Explosivstoff wie auch für die Reaktionsprodukte eine HUGONIOT-Kurve errechnet werden. Der CJ-Punkt, an welchem die CJ-Bedingung erfüllt ist, kann als Berührungspunkt der HUGONIOT-Kurve der Reaktionsprodukte mit der RAYLEIGH-Geraden, welche der Gleichung

$$p - p_0 = \rho_0^2 u^2 (v_0 - v)$$

mit Materialdichte  $\rho_0$  des unreaktierten Materials, Stoßgeschwindigkeit  $u$  und den spezifischen Volumina  $v$  und  $v_0$  gehorcht, gefunden werden (Abbildung 4). Die RAYLEIGH-Gerade ist im  $p(v)$ -Graphen die Verbindungsgerade der Anfangs- und Endzustände des durch den Stoß verdichteten Materials, ihre Steigung ergibt sich zu  $D^2/v^2$ .



**Abbildung 4.** HUGIONIOT-Kurven und RAYLEIGH-Gerade

Am Berührungspunkt von RAYLEIGH-Gerade und HUGIONIOT-Kurve der Reaktionsprodukte sind die Steigungen beider Funktionen gleich, es gilt

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{D^2}{v^2} = \frac{u^2}{v^2}$$

mit der Geschwindigkeit  $u$  der Produkte und damit auch die Gleichgewichtsbedingung des CJ-Modells, da somit die Detonationsgeschwindigkeit an den Grenzen der Detonationszonen einheitlich ist.

#### 4. Berechnungen von Detonationsparametern

Die Berechnung der Detonationsparameter erfolgte in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe des Computerprogramms *EXPLO 5.02*<sup>[15]</sup>.

Das Programm erlaubt unter Annahme des stationären Detonationsmodells die Berechnung von Detonationsparametern und der chemischen Zusammensetzung des Systems am CJ-Punkt<sup>[16]</sup>.

Die BECKER-KISTIAKOWSKY-WILSON-Zustandsgleichung der Form

$$\frac{pV}{RT} = 1 + x e^{\beta x} \quad x = \frac{\kappa \sum x_i k_i}{v (T + \theta)^\alpha} \quad (\text{Gl. 1})$$

mit  $\alpha = 0.5$ ,  $\beta = 0.176$ ,  $\kappa = 14.71$ ,  $\theta = 6620$  (BKWN-Parametersatz), dem Molenbruch  $x_i$  des  $i$ -ten gasförmigen Produkts und dem molaren Kovolumen  $k_i$  des  $i$ -ten gasförmigen Produkts (COWAN-FICKETT-Modifikation der BECKER-KISTIAKOWSKY-WILSON-Gleichung<sup>[13]</sup>) wurde für Gase und die COWAN-FICKETT-Zustandsgleichung für festen Kohlenstoff unter Annahme der Graphitmodifikation in der Form<sup>[13]</sup>

$$p = p_1(V) + a(V)T' + b(V)T'^2 \quad (\text{Gl. 2})$$

mit  $T' = T / 11605.6$  K,  $p_1(V) = -2.467 + 6.769\eta - 6.956\eta^2 + 3.040\eta^3 - 0.3869\eta^4$ ,  $a(V) = -0.2267 + 0.2712\eta$ ,  $b(V) = 0.08316 - 0.07804\eta^{-1} + 0.03068\eta^{-2}$  und der Materialverdichtung  $\eta = V^\circ(T^\circ) / V = \rho / \rho_0$  relativ zur Kristalldichte von Graphit zur Beschreibung des Systems verwendet, die Minimierung der Freien Energie nach WHITE-JOHNSON-DANTZIG<sup>[17]</sup> erlaubt die Bestimmung der Zusammensetzung der Detonationsprodukte im Gleichgewichtszustand. Die thermodynamischen Funktionen der Komponenten des Systems (Enthalpie, Entropie, Freie Enthalpie und Freie Energie) werden mittels der Zustandsgleichungen abgeleitet und im Falle der Reaktionsprodukte in ihren Standardzuständen aus ihrer Enthalpie, welche temperaturabhängig als Polynom vierter Ordnung als

$$(H_1^\circ - H_0^\circ) = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_3 T^3 + c_4 T^4 \quad (\text{Gl. 3})$$

mit den Konstanten  $c_0$  bis  $c_4$  nach Xiong WU<sup>[18]</sup> beschrieben wird, berechnet.

Das Programm berechnet die HUGONIOT-Kurve und die Zustandsparameter an der Stoßfront für die Reaktionsprodukte zwischen den spezifischen Volumina  $v_0$  (im Augenblick der Explosion) und  $v_1$  für verschiedene  $v_i$ , welche beginnend mit  $v_0$  in zufällig gewählten Abständen kleiner gewählt werden. Das Minimum in der ersten Ableitung der durch die HUGONIOT-Kurve wiedergegebenen  $p(v)$ -Funktion zeigt als Minimum der Detonationsgeschwindigkeit den CJ-Punkt an.

Die hydrodynamische Detonationstheorie<sup>[1, 19]</sup> bietet eine Möglichkeit, Detonationsparameter aufgrund der Massen- (Gl. 4), Impuls- (Gl.5) und Energieerhaltung (Gl. 6) miteinander in Verbindung zu setzen und diese abhängig von  $p$  und  $v$  zu berechnen.

$$\frac{D}{v_0} = \frac{D - u}{v} \quad (\text{Gl. 4})$$

$$\frac{D^2}{v_0} + p_0 = \frac{(D - u)^2}{v} + p \quad (\text{Gl. 5})$$

$$u_0 + D^2 + p_0 v_0 = u + \frac{1}{2}(D - u)^2 + pv \quad (\text{Gl. 6})$$

Aus (Gl. 5) und (Gl. 6) folgt:

$$D = v_0 \sqrt{\frac{p - p_0}{v_0 - v}} \quad (\text{Gl. 7})$$

$$u = (v_0 - v) \sqrt{\frac{p - p_0}{v_0 - v}} \quad (\text{Gl. 8})$$

Wobei die Forderungen nach einer Druckzunahme infolge der Detonation,  $p > p_0$  und damit auch  $v < v_0$ , und nach gleichsinniger Bewegung der Detonationsprodukte mit der Detonationswelle,  $u > 0$ , als Randbedingungen gelten sollen.

Auch mit der Kinetischen Theorie ist eine Berechnung der Detonationsgeschwindigkeit möglich. Da das verwendete Rechenprogramm jedoch ausschließlich auf Grundlage des Klassischen Modells funktioniert, wird im Folgenden nur kurz auf diese alternative Methode eingegangen:

In der kinetischen Theorie haben Thermodynamik, Zustandsgleichungen und Reaktionsraten nur sehr beschränkten Einfluss auf die Detonationsgeschwindigkeit.

Nach M. J. KAMLET und S. JACOBS<sup>[20]</sup> kann die Detonationsgeschwindigkeit  $D$  für einen aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehenden Explosivstoff nach Umformung der BECKER-KISTIAKOWSKY-WILSON-Gleichung (für  $k_i$  in Gl. 1 wird der Mittelwert von 13.76 für Wasser, Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gesetzt und mit der Molmasse  $M$  des Explosivstoffs der Term  $\sum x_i k_i$  zu  $13.76 M$  vereinfacht) und Einführung empirischer Konstanten über den Druck, der sich zu

$$p = 15.58 \rho_L n_{(g)} \sqrt{MQ}$$

mit der Ladungsdichte  $\rho_L$ , der Molmasse  $M$  des Explosivstoffs und der bei der Detonation freiwerdenden Wärme  $Q = -\Delta_{\text{det}} H^\circ$  bei  $n_{(g)}$  gasförmigen Detonationsprodukten ergibt, nach

$$D = 1.01 \sqrt{N \sqrt{MQ}} + 1.01 \cdot 1.30 \frac{\sqrt{p}}{\sqrt{15.58}}$$

oder noch stärker vereinfacht nach

$$D = 2.45 + \frac{\sqrt{p}}{3}$$

als Funktion des Detonationsdrucks  $p$  abgeschätzt werden. Vergleich mit Messwerten zeigt jedoch, dass die Aromatizität der explosiven Verbindung, wie auch ihr Wasserstoff- und Stickstoffgehalt, Einfluß auf die Detonationsgeschwindigkeit zu haben scheinen, was in

$$D = \left( \frac{\sqrt{p}}{3} + 2 + \frac{1}{4} a \right) + 0.05 \left( H_p + \frac{N_p}{20} \right)$$

mit  $a = 0$  für aromatische und  $a = 1$  für aliphatische Explosivstoffe und dem Wasserstoffgehalt  $H_p$  und dem Stickstoffgehalt  $N_p$  (beides Massenanteile) des Explosivstoffs berücksichtigt wird.

Aus der HUGONIOT-Kurve für die chemischen Elemente ( $i$ ) des Explosivstoffs kann ebenfalls die Detonationsgeschwindigkeit berechnet werden. Sie ergibt sich als Summe der mit dem Atommassenanteil  $f$  gewichteten Stoßgeschwindigkeiten  $u_s$  der Atome am CJ-Punkt. Korrektur mit einem Faktor  $T_c$ <sup>[81]</sup> berücksichtigt, dass Detonationen bei 2 500 bis 5 000 K (nach der klassischen Theorie) ablaufen, die HUGONIOT-Kurven der Elemente üblicherweise bei 70–950 K aufgenommen werden:

$$D = T_c \sum (u_s(i) f(i))$$

Diese Methode kann mit dem thermodynamischen TIGER-Rechencode<sup>[21]</sup> oder dem BLAKE-Rechencode<sup>[22]</sup>, welche beide auf dem CJ-Modell basieren, ihre praktische Anwendung finden.

## 5. Empfindlichkeitsuntersuchungen

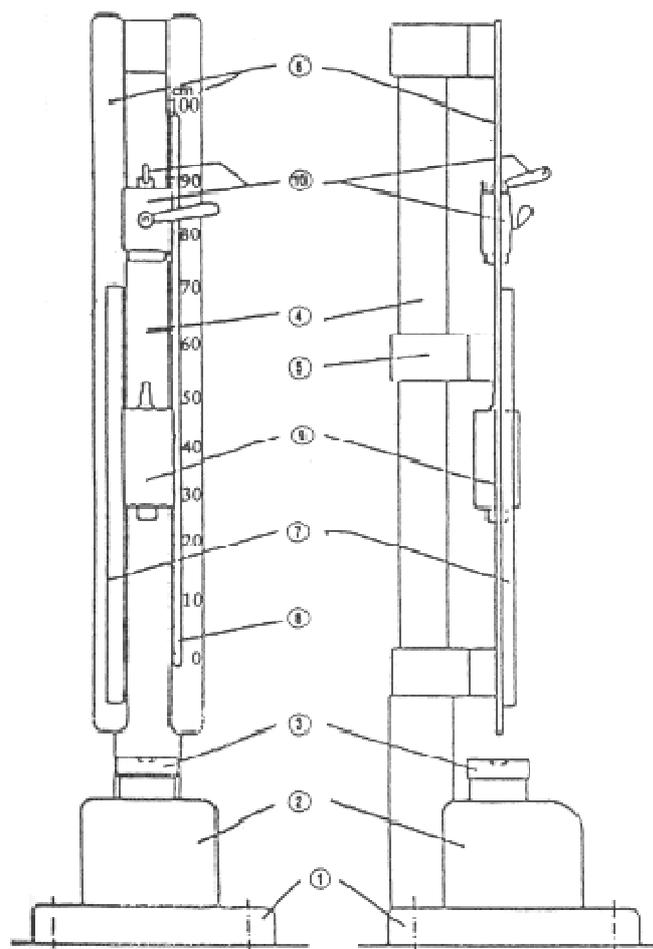
### 5.1. Schlagempfindlichkeit

Die Schlagempfindlichkeit einer Substanz wird durch die Energie  $E_{dr}$  eines Schlages oder Aufpralls auf den Explosivstoff ausgedrückt, welche in der Lage ist, den Explosivstoff zur Explosion zu bringen.

Um diese Schlagenergie zu ermitteln wurden mehrere Apparaturen entwickelt, mit welchen der Stoff durch ein zumeist fallendes Gewicht, einen sog. Fallhammer, Schlägen ausgesetzt werden kann. Durch Variation des Gewichtes und der Fallhöhe kann der Explosivstoff mit einer Vielzahl von Schlagenergien belastet werden.

Ob ein Explosivstoff bei einer gegebenen Belastung explodiert oder nicht, hängt von einer Vielzahl an Faktoren, z.B. Aggregatzustand, Temperatur, Feuchtigkeit und Probenmenge, ab, womit die Reproduzierbarkeit von Sensitivitätstests nicht unbedingt optimal ist.

Es existieren mehrere Standards für die Durchführung, Auswertung und Wiedergabe von Empfindlichkeitstests. Ein Verfahren ermittelt z.B. aus einer Vielzahl von Experimenten die Fallhöhe eines definierten Gewichtes, bei welcher statistisch 50% der Versuche zur Explosion führen (sog.  $h_{50}$ -Methode). Für die Durchführung derartiger Versuche sind jedoch erhebliche Probenmengen notwendig, weshalb für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ausschließlich die Methode gemäß EG A.14 <sup>[23, 24]</sup> unter Verwendung eines BAM-Fallhammers (Abbildung 5) mit 10 kg-, 5 kg-, 1 kg- und 250 g-Gewichten Anwendung fand. Dazu wurden pro Fallhöhe sechs Versuche unternommen. Kam es bei einem Versuch zu einer Explosion, so war die geprüfte Substanz schlagempfindlich bei der jeweiligen Belastung. Der  $E_{dr}$ -Wert, unterhalb welchem in sechs Versuchen keine Explosion herbeigeführt werden konnte, wurde als Schlagempfindlichkeit gewertet.



- (1) Fuß, 450 × 450 × 60
- (2) Stahlblock, 230 × 250 × 200
- (3) Amboß, 100 Durchmesser × 70
- (4) Säule
- (5) mittlerer Querträger
- (6) 2 Führungsschienen
- (7) Zahnstange
- (8) Meßskala



Abbildung 5. BAM-Fallhammer (aus <sup>[23, 25]</sup>)

Nach EG A.14<sup>[23]</sup> gilt ein Stoff bei einer Schlagempfindlichkeit unterhalb 40 J als schlagempfindlich.

Nach <sup>[26]</sup> gilt eine Verbindung bei  $40 \text{ J} > E_{\text{dr}} \geq 35 \text{ J}$  als geringfügig schlagempfindlich, bei  $35 \text{ J} > E_{\text{dr}} \geq 4 \text{ J}$  als schlagempfindlich und bei  $E_{\text{dr}} \leq 3 \text{ J}$  als sehr schlagempfindlich.

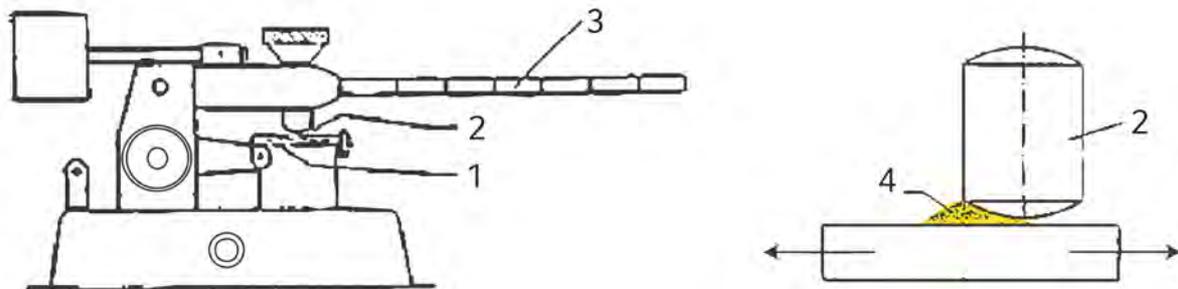
In manchen Quellen werden Unterteilungen in äußerst hochempfindlich (*extremely high*, 0 bis 1 J), sehr hochempfindlich (*very high*, >1 bis 3 J), hochempfindlich (*high*, >3 bis 4 J), mäßig hochempfindlich (*moderately high*, >4 bis 5 J), mäßig empfindlich (*moderate*, >5 bis 11 J), gering empfindlich (*moderately low*, >11 bis 20 J) und kaum empfindlich (*low*, >20 J) vorgenommen (vgl. <sup>[27]</sup>).

Zum Vergleich getestete Streichholzköpfe (von den Hölzern entfernte Zubereitung) wiesen experimentell eine Schlagempfindlichkeit von  $E_{\text{dr}} < 1 \text{ J}$  auf und sind daher als sehr hochempfindlich einzustufen.

## 5.2. Reibeempfindlichkeit

Die Empfindlichkeit von Substanzen gegenüber Reibung wurde mit dem BAM-Reibetestgerät (Abbildung 6) gem. <sup>[23, 28]</sup> durchgeführt. Der Apparat besteht aus einer Vorrichtung, welche eine Porzellanplatte mit definiert rauher Oberfläche unter einem durch ein an einem

Hebel (Lastarm) angebrachtes Gewicht auf die Porzellanplatte gedrückten Porzellanzylinder mit konvexer Oberfläche (Krümmungsradius 10 mm) um eine Strecke von 10 mm durchzieht und zurückschiebt. Durch die Konstruktion bedingt kann der Porzellanzylinder mit unterschiedlich starken Kräften in mehreren Stufen, welche durch Einkerbungen am Lastarm und verschiedene Gewichte eingestellt werden können, an die Porzellanplatte gedrückt werden. Bei der Bewegung der Porzellanplatte gegen den Zylinder resultieren Reibkräfte von bis zu 360 N.



**Abbildung 6.** BAM-Reibetestgerät

1: Porzellanplatte (rechts vergrößert), 2: Porzellanzylinder, 3: Lastarm, 4: Substanzprobe (nach [23]).

Zur Durchführung des Tests wird eine Probe der Substanz ( $10 \text{ mm}^3$ ) knapp vor dem Zylinder auf die Platte aufgebracht, so dass bei Aktivierung der Apparatur der Zylinder durch und über die Probe reibt. Die Reaktion der Substanz auf die Belastung wird in Zersetzung (feststellbar in Gestalt einer Verfärbung der Probe), Leuchten, Knistern, Explosion und keine Reaktion unterschieden. Außer bei keiner Reaktion und bei Zersetzung der Probe in sechs Versuchen bei einer Belastung ist der Testverlauf als positiv und die Verbindung als reibeempfindlich gegenüber der angewendeten Belastung zu werten.

Abweichend von der Richtlinie wurde in der vorliegenden Arbeit auch die Reibeempfindlichkeit von Flüssigkeiten mit BAM-Gerät untersucht. Flüssige Proben wurden dazu als Tropfen knapp vor dem Porzellanzylinder aufgebracht. Bei gering-viskosen Flüssigkeiten zeigte sich aber, dass die raue Oberfläche der Porzellanplatte die Flüssigkeit zu einem gewissen Grade aufsog.

Nach [26] gilt eine Verbindung bei  $F_r = 360 \text{ N}$  als geringfügig reibeempfindlich, bei  $360 \text{ N} > F_r > 80 \text{ N}$  als reibeempfindlich, bei  $80 \text{ N} \geq F_r > 10 \text{ N}$  als sehr reibeempfindlich und bei  $F_r \leq 10 \text{ N}$  als äußerst reibeempfindlich.

Zum Vergleich getestete Streichholzköpfe (von den Hölzern entfernte Zubereitung) wiesen eine Reibeempfindlichkeit von  $F_r > 64 \text{ N}$  auf und sind daher als sehr empfindlich einzustufen.

**Tabelle 1.** Klassifizierungen der Reibe- und Schlagempfindlichkeit

$E_{dr} / \text{J}^a$	Schlagempfindlichkeit <sup>a</sup>		$F_r / \text{N}$	Reibeempfindlichkeit
$\geq 40$	nicht empfindlich			
$< 40 \dots 35$	geringfügig empfindlich		360	gering reibeempfindlich
$> 20$	<i>kaum</i>			
$20 \dots > 11$	$< 35 \dots 4$	<i>gering</i>	empfindlich	$< 360 \dots > 80$
$11 \dots > 5$		<i>mäßig</i>		
$5 \dots > 4$		<i>mäßig hoch</i>		
$4 \dots > 3$		<i>hoch</i>		
$3 \dots > 1$	$3 \dots 0$	<i>sehr hoch</i>	sehr empfindlich	sehr empfindlich
$1 \dots 0$		<i>extrem hoch</i>	empfindlich	äußerst empfindlich

<sup>a)</sup> Klassifizierungen, welche nicht den Empfehlungen der UN [26] entsprechen, wurden *kursiv* gesetzt.

### 5.3. Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung

Neben den mechanischen Beanspruchungen durch Einwirkung von Schlag, Stoß oder Reibung können Explosivstoffe elektrostatischen Entladungen, sei es durch Maschinen (z.B. bei der Verarbeitung) oder durch Berührung mit geladenen Gegenständen oder Personen, ausgesetzt sein. Dabei kann die mit der Entladung überspringende Energie ausreichen, um die explosive Zersetzung des Explosivstoffs zu bewirken.

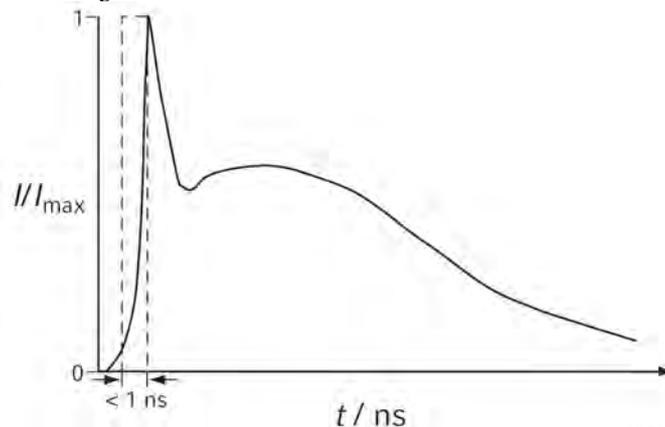
In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung (ESD) wurde ein *ESD 2010 EN*-Testgerät der Firma OZM verwendet, welches einen Hochspannungsimpuls definierbarer Energie zwischen zwei an der Probe anliegenden Elektroden erzeugt. Die Energie des Impulses  $E_{el}$  errechnet sich aus der Kapazität  $C$  des Aufbaus und der angelegten Spannung  $U$  nach

$$E_{el} = \frac{1}{2} C U^2$$

Der Testverlauf wird als positiv gewertet, wenn der Explosivstoff zur Explosion gebracht wird.

Es wird angenommen, dass die elektrostatische Entladung, die ein Mensch durch Berührung hervorrufen kann 0.015 J nicht übersteigt. Dabei wurden ein Spannungswert von 10 kV und eine aus Messungen ermittelte Kapazität von 0.1–0.4 nF zugrunde gelegt.<sup>[29]</sup>

Der zeitliche Verlauf der bei der Entladung einer Person überspringenden Ladung verläuft nach<sup>[30]</sup> zuerst in einem sprunghaften Anstieg der Stromstärke auf ihren Maximalwert (binnen weniger als 1 ns) und dann einen ca. 20 ns andauernden langsam abebbenden Ladungsübertrag (Abbildung 7).



**Abbildung 7.** Entladungsverlauf eines menschlichen Körpers (nach<sup>[30]</sup>)

Wird wie auch bei den Empfindlichkeiten gegenüber Schlag und Reibung der Explosivstoff PETN als Grenze von Sekundär- zu Primärexplosivstoff genommen, gelten Verbindungen mit einer Empfindlichkeit von  $E_{el} < 0.19$  J (50 % Zündwahrscheinlichkeit)<sup>[29]</sup> als Primärexplosivstoffe. Allerdings trifft dies dann auch auf RDX (0.15 J)<sup>[29]</sup> und HMX (0.17 J)<sup>[29]</sup> zu.

Die ESD-Empfindlichkeit hängt dabei von der Partikelgröße und mit Ausnahme von Primärexplosivstoffen auch von der Verdämmung der Probe ab. Dabei zeigten sich Metallstäube unverdämmt und Schwarzpulver verdämmt empfindlicher, die Zündung kann bei unverdämmten Ladungen auch in einer durch den Zündfunken verursachten Staubwolke auftreten.<sup>[31]</sup>

### 5.4. Theoretischer Hintergrund

#### Zersetzungsmechanismen

Die Mechanismen, mit welchen sich ein Explosivstoff zersetzen kann, sind Inhalt vieler Untersuchungen und Publikationen. Einen Überblick verschafft<sup>[32]</sup>. Es wurde gefunden,

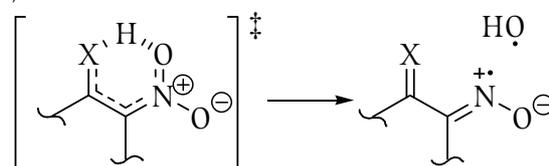
dass Explosivstoffe sich unter Einwirkung von Hitze auf zwei unterschiedliche Arten zersetzen können, welche Zersetzung stattfindet hängt dabei von der Temperatur ab.

a. Thermische Niedrigtemperatur-Zersetzung:

Bei Temperaturen unterhalb 600 K zersetzen sich die Explosivstoffmoleküle in erster Linie unimolekular entsprechend einer nicht-katalysierten thermischen Zersetzung, welche in drei Klassen unterteilt werden kann:

1) Homolyse von C/N/O—NO<sub>2</sub>-, N—NO- und C—NF<sub>2</sub>-Bindungen. Diese Klasse wird insbesondere bei sekundären Nitraminen (Bruch der N—NO<sub>2</sub>-Bindung), Nitratverbindungen (O—NO<sub>2</sub>) und höheren Polynitroalkanen und unsubstituierten Polynitroaromaten (C—NO<sub>2</sub>, insb. sterisch ungünstige Nitrogruppen werden abgepalten) gefunden.

2) Bindungshomolyse mit fünf-, sechs- oder siebengliedrigem Ring oder einer Aciform als Übergangszustand. Diese Klasse wird insbesondere bei Systemen mit Wasserstoffatomen in  $\gamma$ -Position zum Sauerstoff der Nitrofunktion und damit möglichem Übergangszustand in Gestalt eines aus der Aciform gebildeten sechsgliedrigen Ringes gefunden. Der Mechanismus wird auch TNT-Mechanismus genannt, in Analogie zur Zersetzung von TNT kann auch ein Übergangszustand mit X = CH, CH<sub>2</sub>, O, N, S auftreten:



3) Homolyse anderer Bindungen, z.B. C—N<sub>2</sub>R-Bindungen in Azoverbindungen.

Zudem wurde bei Tetrazol und Tetrazolderivaten eine Depolymerisation zu Azoimid und Nitril und bei Tetrazinen zu Nitril und Distickstoff über einen zyklischen Mechanismus gefunden<sup>[33, 34]</sup>.

b. Thermische Hochtemperatur-Zersetzung:

Bei hohen Temperaturen wird als Rahmenbindungen für moleküldynamische Berechnungen angenommen, dass sich bei der Zersetzung eines Explosivstoffs der erste Bruch einer chemischen Bindung nahe dem CJ-Punkt und somit nur nach der durch die Stoßwelle verursachten adiabatischen Kompression ereignet. Simulationen zeigten für HMX bei 3500 K Depolymerisation zu Methylnitramin (H<sub>2</sub>C=NNO<sub>2</sub>) oder zu dessen Dimer<sup>[35, 36]</sup>, für RDX bei 1505 und 1540 K Homolyse der N—NO<sub>2</sub>-Bindung oder – mit gleicher Wahrscheinlichkeit – Depolymerisation zu Methylnitramin<sup>[37]</sup>, bei 2685 K hingegen wurde die Depolymerisation als wahrscheinlichste Zersetzung erhalten.

NEZND- und Multiphonon-Up-Pumping-Modell

Wie es durch Einwirken einer Stoßwelle zum ersten Bindungsbruch der Zersetzungsreaktion kommt, wird mit unterschiedlichen Modellen zu erklären versucht. Im Folgenden sollen zwei wichtige davon vorgestellt werden.

a. Multiphonon Up-Pumping nach DLOTT<sup>[38, 39]</sup>:

Nach der experimentell bislang nicht verifizierten Theorie des *Multiphonon Up-Pumping* werden intramolekulare Schwingungen in der durch Schlag oder Stoß komprimierten Schicht des Explosivstoffs mechanisch gestört. Die dabei aufgenommene Energie kann nun durch Schwingung abgegeben werden (vibrational Relaxation) oder auf Phononen übertragen werden. Im Falle des *Multiphonon Up-Pumping* geben dann die Phononen ihre Energie wieder an die Schwingungen ab, die letztendlich den Zerfall des Explosivstoffs initiieren. Somit kommt es zu einer zeitlichen Verzögerung zwischen der Phonon-Erzeugung und der chemischen Reaktion. Zudem kann es zur nichtlinearen thermischen Leitfähigkeitskatastrophe kommen, wenn die Anzahl an Phononen einen Grenzwert überschreitet und damit die Zündtemperatur an der Oberfläche des Explosivstoffpartikels überschritten wird. Hierbei spielen Risse und bewegliche Fehlorderungen im Partikel eine bedeutende Rolle. Auch kann der Energieübertrag der Phononen an die Schwingungen (*Up-Pumping*) schneller als der intramolekulare Ausgleich der Population der

Schwingungsmoden erfolgen. In diesem Fall sind die Schwingungsmoden aus ihrem Gleichgewicht gebracht und es kommt zum Bruch der schwächsten oder einer stärkeren Bindung im Molekül.

Die *Multiphonon Up-Pumping*-Theorie wird durch moleküldynamische Berechnungen zu Zersetzungsreaktionen von Explosivstoffen bei extremen Bedingungen und durch spektroskopische Befunde gestützt.

b. NEZND-Modell nach TARVER<sup>[40-43]</sup>:

Nach der *non-equilibrium* ZEL'DOVICH-VON NEUMANN-DÖRING-Theorie (NEZND) wird die Zersetzungsreaktion eines Explosivstoffs an „heißen Stellen“ im Kristall initiiert. Diese Stellen können an Fehlstellen, Bruchstellen, durch Reibung oder durch Scherung entstehen. Überschreiten diese Stellen eine gewisse Größe, können sie zu Reaktionszentren wachsen und sich ausbreiten. Diese Ausbreitung wird durch Wärmeübertrag gemäß einer Arrhenius-Kinetik verursacht.

Somit induziert eine Stoßwelle zuerst das *Multiphonon Up-Pumping* (s. oben) und damit stark bevölkerte Schwingungsmoden. Da für frühe unimolekulare Reaktionen die Reaktionsenthalpie vernachlässigbar groß ist, werden zunächst nur Zwischenprodukte in angeregten Schwingungszuständen erzeugt. Zu einem Teil sind die Zwischenprodukte in der Lage, ihre Energie an die Übergangszustände zurückzugeben, wodurch die Bildung weiterer Zwischenprodukte beschleunigt wird. In der Folge stattfindende stark exotherme Kettenreaktionen führen zur Bildung stark schwingungsangeregter di- und triatomarer Moleküle, die ihre Schwingungsenergien untereinander durch Zusammenstöße ausgleichen und aus ihrem angeregten Zustand entspannen, indem sie kleine Druckwellen bestimmter Frequenzen verstärken. Diese kleinen Wellen propagieren zur Stoßwellenfront und verstärken sie.

Gegen diese Theorie spricht jedoch, dass durch die Induktionszeiten bei der Zersetzung des Explosivstoffs in der Stoßwellenfront eine instabile und pulsierende Stoßwellenfront erzeugt wird, und dass der Einfluss des CJ-Punkts auf die Zersetzungskinetik stärker ist als nach dem NEZND-Modell.

### *Molekülstruktur und Schlagempfindlichkeit*

Die für die Synthese neuartiger Explosivstoffe wohl wichtigste Fragestellung lautet, welche strukturellen Eigenschaften ein Explosivstoff haben muss, um trotz geringer Empfindlichkeit maximale Explosivkraft aufzuweisen. Die Suche nach Zusammenhängen zwischen Struktur und Schlagempfindlichkeit eines Explosivstoffs ist somit bedeutsam für die gezielte Entwicklung energetischer Verbindungen.

a. Mesomerie und elektrostatisches Potential:

Es wurde versucht, das elektronische Oberflächenpotential (ESP) organischer Moleküle mit ihren energetischen Eigenschaften zu korrelieren.<sup>[44]</sup> Es wurde gefunden, dass die Oberflächenpotentiale nicht-energetischer organischer Moleküle und gering-sensitiver organischer Explosivstoffe zum überwiegenden Teil positiv sind, der negative Anteil bei geringerer räumlicher Ausdehnung jedoch den positiven kompensiert. Für empfindliche organische Explosivstoffe wurde der positive Anteil des Oberflächenpotentials sowohl größer als auch insgesamt stärker als der negative gefunden.

Der Schluss von Ungleichgewichten im Oberflächenpotential einer organischen Verbindung bzw. von Ungleichgewichten zwischen elektronenschiebenden und -ziehenden Gruppen, welches nicht durch Mesomerie ausgeglichen werden kann, auf ihre Schlagempfindlichkeit liegt damit nahe. In aza-aliphatischen Systemen ist Mesomeriestabilisierung ausgeschlossen, weshalb hier empfindliche energetische Moleküle erwartet werden.

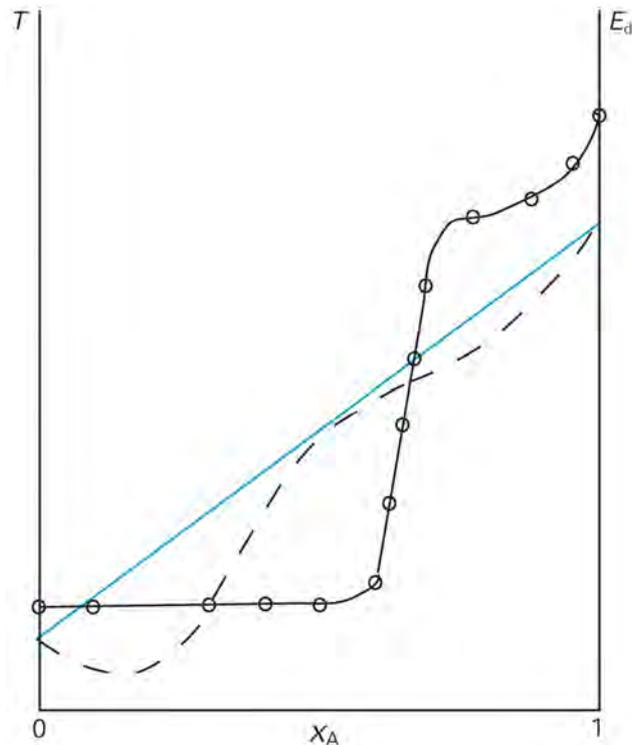
b. Hybridmodell nach RICE<sup>[45]</sup>:

Es wurde versucht, neben dem elektronischen Oberflächenpotential die Lage der Bindungsmittelpunkte, statische Parameter und Wechselwirkungen oder berechnete Bildungsenthalpien in die Korrelation einzubeziehen.<sup>[45]</sup> Das resultierende Hybrid-Modell zeigt, dass das Auftreten bestimmter Ladungsmuster des ESP für Iso-Oberflächen der Elektronendichte bei der Abschätzung der Schlagempfindlichkeit einer Verbindung helfen kann. Im Gegensatz zu nicht oder gering empfindlichen Explosivstoffen wird bei

empfindlichen Explosivstoffen ein starkes positives Potential direkt über einer kovalenten Bindung gefunden.

### Empfindlichkeit von Mischungen

Tadeusz Urbanski<sup>[46]</sup> stellte bereits 1938 fest, dass bei Mischungen zweier explosiver Komponenten die Schlagempfindlichkeit und die Temperaturempfindlichkeit der Mischung ähnlich mit der Zusammensetzung der explosiven Zubereitung ändern (Abbildung 8). Es wurde weiter gefunden, dass die Empfindlichkeit der Mischung gegenüber der der reinen Komponenten erhöht war, was auf Reibung zwischen Partikeln unterschiedlicher explosiver Materialien zurückgeführt wurde.



**Abbildung 8.** Schlagempfindlichkeit und Zersetzungstemperaturen explosiver Feststoffmischungen (nach<sup>[46]</sup>)

Zersetzungstemperatur durch durchgezogene, Schlagempfindlichkeit durch gestrichelte Linie dargestellt, blaue Linie: Erwartung ohne Wechselwirkung.

Werden zwei feste explosive Komponenten (A und B), von denen eine (z.B. Komponente B) geringer empfindlich als die andere ist, gemischt, zeigt sich bei zunehmender Beimischung der unempfindlicheren Komponente zunächst eine Zunahme der Empfindlichkeit ( $E_{dr}$  wird kleiner), die dann bei weiterer Beimischung bis zu einem Anteil von 50 % sich wieder dem arithmetischen Mittel der Empfindlichkeiten der reinen Komponenten A und B nähert, aber bis zu diesem Punkt immer noch empfindlicher als ohne sensibilisierende Wechselwirkung zwischen den Komponenten erwartet ist.

Bei der Mischung zweier flüssiger explosiver Komponenten oder auch in einer reinen flüssigen Explosivstoff-Komponente können Luftschlüsse die Schlagempfindlichkeit erhöhen, da durch die adiabatische Kompression der Luftbläschen die Temperatur stark erhöht wird.

### Empfindlichkeitswerte herkömmlicher Explosivstoffe

Zum Vergleich der Empfindlichkeitswerte der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Verbindungen mit herkömmlichen Explosivstoffen gibt Tabelle 2 Literaturdaten wieder.

**Tabelle 2.** Empfindlichkeitsdaten einiger herkömmlicher Explosivstoffe

	$E_{dr} / J^{[47]}$	$F_r / N^{[47]}$	$E_{el} / J^{[29]}$
PETN	3	60	0.19
RDX	7.5	120	0.15
Ammoniumdinitramid (ADN)	4	64	
HMX	7.4	120	0.21
Ammoniumperchlorat (AP)	15		0.41 (90 $\mu\text{m}$ )
Hexanitroisowurzitan (HNIW)	4	48	
TNT	15	>353	0.57
2,4,6-Triamino-1,3,5-trinitrobenzol (TATB)	50	>353	2.56
Nitroguanidin (NQ)	>49	>353	0.60

Zur Unterteilung in primäre und sekundäre Explosivstoffe wurde willkürlich Pentaerythritoltetranitrat (PETN) als Grenze gewählt. Verbindungen, welche insb. gegenüber Schlag und Reibung empfindlicher sind als PETN, werden als primäre Explosivstoffe bezeichnet. Als grobe Faustregel und zur Veranschaulichung wird auch oft erwähnt, dass Primärexplosivstoffe (und übrigens auch PETN) im Gegensatz zu Sekundärexplosivstoffen durch Schlagen mit einem gewöhnlichen Hammer zur Explosion gebracht werden können, die Klassifizierung nach den gemessenen Empfindlichkeitswerten ist jedoch offensichtlich weit seriöser.

## 6. Messung der Detonationsgeschwindigkeit

Frau M.Sc. Susanne SCHEUTZOW sei an dieser Stelle für die Einweisung in die optischen Methoden zur Detonationsgeschwindigkeitsmessung gedankt.

Natürlich nutzen theoretisch berechnete Detonationsparameter, ja selbst ganze Detonationstheorien, praktisch nichts, wenn sie sich nicht experimentell be- oder widerlegen lassen.

Deshalb wurden mehrere Verfahren erdacht, Detonationsparameter zu messen. Insbesondere die Messung der Detonationsgeschwindigkeit ist mit vergleichsweise geringem Aufwand in vergleichsweise kleinem Maßstab durchführbar. Außer durch Aufnahmen mit Hochgeschwindigkeits-Film-Methoden (z.B. Schmier-Kamera, Röntgenblitz, etc.) seien an dieser Stelle zwei Methoden besonders hervorgehoben: Die DAUTRICHE-Methode und die Messung mit optische Methoden. Zwar wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgrund der außerordentlich hohen Brisanz der Verbindungen keine experimentellen Untersuchungen der Detonationsparameter unternommen, doch ist die Kenntnis dieser Methoden von Vorteil für das Verständnis von Detonationsvorgängen und gewährt einen Einblick in praktische Problem- und Fragestellungen bei Untersuchungen von Explosivstoffen.

### 6.1. DAUTRICHE-Methode

Die DAUTRICHE-Methode erlaubt die Messung von Detonationsgeschwindigkeiten mit geringem apparativem Aufwand. Der Explosivstoff wird in einem Stahlrohr oder als längliche unverdämmte Ladung derart mit zwei Sprengkapseln bestückt, dass beide Sprengkapseln im genau bestimmten Abstand  $m$  seitlich und senkrecht zur Ladungsoberfläche (und vorallem zur Detonationsrichtung) aus der Ladung hervorragen (Abbildung 9). Die Sprengkapseln werden mit einer Sprengschnur bekannter Detonationsgeschwindigkeit (z.B. Cord, Detonating, M456; NSN 1375-00-180-9356 mit  $D = 8300$  m/s (PETN)) verbunden, die Mitte der Sprengschnur wird markiert und über eine Bleiplatte geführt.

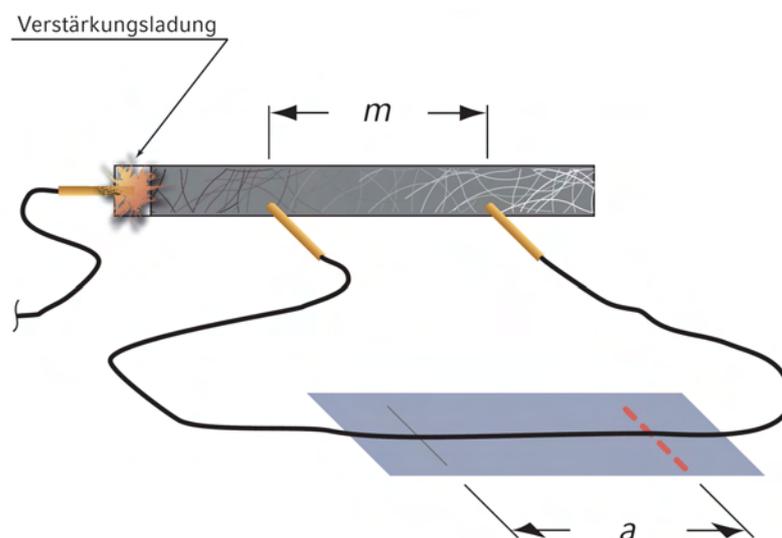


Abbildung 9. DAUTRICHE-Methode

Wird der Explosivstoff detoniert, zünden beide Sprengkapseln um die Zeit, die die Detonationswelle benötigt, um die Strecke  $m$  zurückzulegen, gegeneinander versetzt die Sprengschnur. An der Stelle, an der die Detonationsfronten in der Sprengschnur aufeinanderprallen, wird die unter der Sprengschnur befindliche Bleiplatte deutlich gekerbt (gestrichelte Linie in Abbildung 9). Dabei ist die Kerbmarke um den Abstand  $a$  von der Mitte der Sprengschnur entfernt. Da die Detonationsgeschwindigkeit  $D$  der Sprengschnur

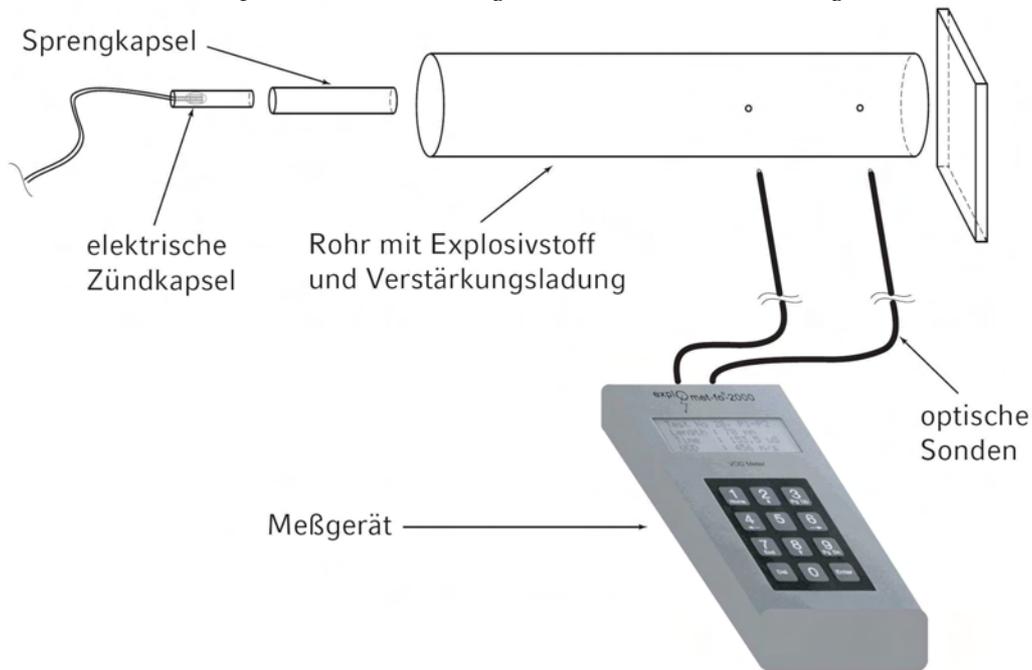
bekannt ist, kann nun die Detonationsgeschwindigkeit  $D_{\text{Ex}}$  des untersuchten Explosivstoffs nach

$$D_{\text{Ex}} = D \frac{m}{2a}$$

berechnet werden (aus einfachem Dreisatz herzuleiten). Da jedoch der Erwerb von Sprengkapseln rechtlich stark reguliert ist und die Herstellung von Sprengkapseln im Labor erhebliches Gefährdungspotential birgt, ist in dieser Hinsicht die optische Methode von Vorteil.

## 6.2. Optische Methode

Bei der optischen Methode wird der Effekt, dass die Detonationsfront von einem hellen Lichtblitz begleitet ist ausgenutzt. Der Lichtimpuls wird durch Glasfaser-Lichtleiter an eine Detektoreinheit geleitet, welche die Zeit zwischen zwei bis sechs Lichtsignalen misst und aus dem Abstand der optischen Sonden an der Ladung die Detonationsgeschwindigkeit berechnet. Der Aufbau ähnelt stark der DAUTRICHE-Methode, obgleich anstelle der Sprengschnur-Schleufe optische Sonden eingesetzt werden (Abbildung 10).



**Abbildung 10.** Optische Methode

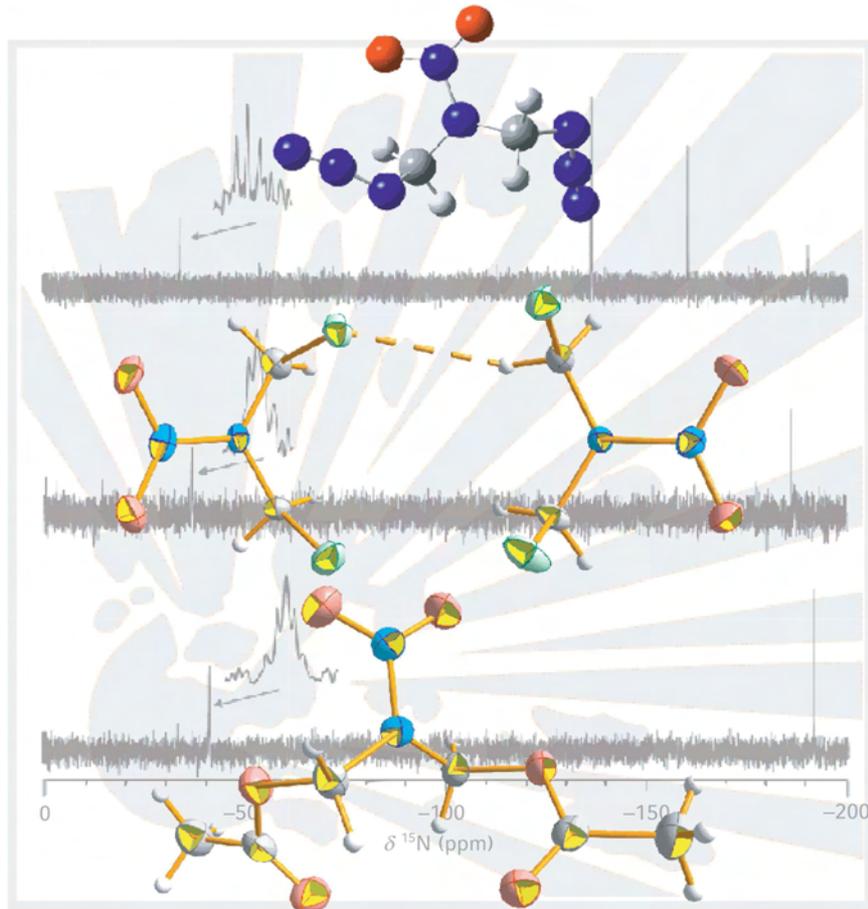
Bei beiden Methoden können Fehlerquellen auftreten: Materialinhomogenitäten (Risse, Blasen, Lunker, etc.) im Explosivstoff können die Detonationswelle behindern und sogar zu einem Abbruch des Detonationsvorgangs führen. Zudem kann die Messung durch die Zündungskapsel bzw. die Verstärkungsladung beeinflusst werden, wenn nicht ein Mindestabstand zur ersten optischen Sonde eingehalten wird. Auch kann ein zu geringer Durchmesser der Ladung die Detonation des Explosivstoffs verhindern, da unterhalb des sogenannten kritischen Ladungsdurchmessers vermutlich die Eigenverdämmung des Explosivstoffs nicht genügt, um detonationsfähige Bedingungen zu schaffen – genau ist dieses Phänomen jedoch noch nicht erklärt. Somit muss stets ein Kompromiss zwischen der Menge an zu untersuchendem Explosivstoff, Gefährdungspotential des Aufbaus und Menge an initiiender Sprengladung gefunden werden. In diesem Hinblick scheint die Einfachheit der vorgenannten experimentellen Aufbauten nahezu trügerisch.

## 7. Literatur

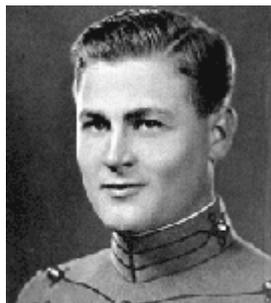
- [1] R. Becker, *Z. Phys.* **1922**, *8*, 321-362.
- [2] D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **1899**, *47*, 90-104.
- [3] E. Jouguet, *Mécanique des Explosifs*, Paris, **1917**.
- [4] W. G. Penney, G. Taylor, H. Jones, W. M. Evans, R. M. Davies, J. D. Owen, D. H. Edwards, D. E. Thomas, C. A. Adams, F. P. Bowden, A. R. Ubbelohde, J. S. Courtney-Pratt, S. Paterson, J. Taylor, O. A. Gurton, *Proc. Roy. Soc.* **1950**, *204A*, 3-4.
- [5] J. v. Neumann, "Theory of Detonation Waves", Office of Scientific Research and Development, Report No. 549, 1942.
- [6] A. N. Dremin, *Toward Detonation Theory*, Springer-Verlag, **1999**.
- [7] C. L. Mader, *FORTTRAN BKW: A Code for Computing the Detonation Properties of Explosives*, Los Alamos Scientific Laboratory, US, 1967.
- [8] F. E. Walker, *J. Phys. - Paris* **1995**, *5*, C231-C257.
- [9] F. E. Walker, R. J. Wasley, *Explosivstoffe* **1969**, *17*, 9-13.
- [10] F. E. Walker, *Propell., Explos., Pyrot.* **1982**, *7*, 2-7.
- [11] H. W. Koch, C. Baras, Institut Franco-Allemand de Recherches de Saint-Louis, F, Raport 28/71, 1971.
- [12] G. D. Kistiakowsky, E. B. Wilson, OSRD 69, 1941.
- [13] R. D. Cowan, W. Fickett, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 932-939.
- [14] J. A. Zukas, W. P. Walters, *Explosive Effects and Applications*, Springer, **2002**.
- [15] M. Sucasca, *EXPLOS Program*, Zagreb, HR, 2005.
- [16] M. Sucasca, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1991**, *16*, 197-202.
- [17] W. B. White, S. M. Johnson, G. B. Dantzig, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 751-755.
- [18] X. Wu, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1985**, *10*, 47-52.
- [19] R. Schall, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1989**, *14*, 133-139.
- [20] M. J. Kamlet, S. J. Jacobs, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 23-35.
- [21] M. Cowperthwaite, W. H. Zwisler, Stanford Research Institute, CA, AT(04-3)-115, 1974.
- [22] E. Freedman, "BLAKE - a thermodynamics code based on TIGER: users' guide and manual", Ballistic Res. Lab., Army Armament Res. Dev. Command, Aberdeen Proving Ground, MD, USA, 1982.
- [23] EG A.14: Prüfverfahren nach Anhang I Teil A.14 der Richtlinie 92/69/EWG der Kommission vom 31. Juli 1992 zur Siebzehnten Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt (ABl. EG Nr. L 383 A S.1 (S.87)), **1992**.
- [24] NATO Standardization Agreement 4489 (STANAG 4489), Explosives, Impact Sensitivity Tests, **1999**.
- [25] Katalog "BAM Fallhammer", Reichel & Partner GmbH, Rheinzabern, DE, **2004**.
- [26] Recommendations on the Transport of Dangerous Goods: Tests and Criteria, United Nations, NY, **1990**.
- [27] S. Fordham, *High Explosives And Propellants*, 2 Ed., Pergamon Press Ltd., New York, **1980**.
- [28] NATO Standardization Agreement 4487 (STANAG 4487), Explosives, Friction Sensitivity Tests, **2002**.
- [29] D. Skinner, D. Olson, A. Block-Bolten, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1998**, *23*, 34-42.
- [30] M. A. Kelly, G. E. Servais, T. V. Pfaffenbach, in *19th Int. Sympos. for Testing & Failure Anal.*, **1993**, Los Angeles, USA, 15.-19. nov, 167-173.
- [31] F. W. Brown, D. J. Kusler, F. C. Gibson, Sensitivity of Explosives to Initiation by Electrostatic Discharges, Report on Investigations 5002 (US Bureau of Mines) 1953.
- [32] S. Zeman, *Struct. Bonding (Berlin, GER)* **2007**, *125*, 195-271.
- [33] S. Loebbecke, H. Schuppler, W. Schweikert, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *72*, 453-463.

- [34] G. B. Manelis, G. M. Nazin, Y. I. Rubtsov, V. A. Strunin, *Thermal Decomposition and Combustion of Explosive Materials and Propellants*, CRC Press, **2003**.
- [35] X.-J. Xu, H.-M. Xiao, X.-H. Ju, X.-D. Gong, *Youji Huaxue* **2005**, *25*, 536-539.
- [36] M. R. Manaa, L. E. Fried, C. F. Melius, M. Elstner, T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9024-9029.
- [37] E. J. Reed, L. E. Fried, M. R. Manaa, J. D. Joannopoulos, *Chem. Extreme Cond.* **2005**, 297-326.
- [38] D. D. Dlott, *Theor. Comput. Chem.* **2003**, *13*, 125-191.
- [39] D. D. Dlott, *Adv. Ser. Phys. Chem.* **2005**, *16*, 303-333.
- [40] C. M. Tarver, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4845-4851.
- [41] C. M. Tarver, *Khim. Fiz.* **2005**, *24*, 31-38.
- [42] C. M. Tarver, M. R. Manaa, *Chem. Extreme Cond.* **2005**, 495-516.
- [43] G. M. Tarver, P. A. Urtiew, J. W. Forbes, *Khim. Fiz.* **2001**, *20*, 38-42.
- [44] P. Politzer, J. S. Murray, *Theoretical and Computational Chemistry (Bd. 13, Teil 2)*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [45] B. M. Rice, J. J. Hare, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1770-1783.
- [46] T. Urbanski, *Przem. Chem.* **1938**, *22*, 521-532.
- [47] J. Köhler, A. Homburg, R. Meyer, *Explosivstoffe*, 10 Ed., Wiley-VCH, **2008**.

# Azidomethyl-Nitramine



**If there's more than one possible outcome of a job or task, and one of those outcomes will result in disaster or an undesirable consequence, then somebody will do it that way.**



Cpt. Edward Aloysius MURPHY, Jr., USAF  
(\*11. Januar 1918, †17. Juni 1990)  
US-amerikanischer Ingenieur



# Azidomethyl-Nitramine

Das Kapitel „Azidomethyl-Nitramine“ befasst sich mit der Synthese und den Eigenschaften hochexplosiver Nitramine, welche neben der energetischen Nitramin-Funktionalität ( $\text{NNO}_2$ ) die zusätzliche Azid-Funktionalität ( $\text{N}_3$ ) aufweisen. Dabei sind die Funktionalitäten lediglich durch Methylen-Einheiten verbunden. Die Verbindungen Azido-

methylmethylnitramin (ANAP), Bis(azidomethyl)nitramin (DANP) und 1,7-Diazido-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (DATH) werden vorgestellt, charakterisiert und in ihren Eigenschaften verglichen. Teile dieses Kapitels sind auch in der Zeitschrift *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* nachzulesen<sup>[1, 2]</sup>.

## 1. Einleitung

Die Substanzklasse der Nitramine ( $\text{R}_2\text{N}-\text{NO}_2$ ) stellt eine Klasse hochenergetischer aber zumeist auch empfindlicher Verbindungen dar. Die Kombination der Nitramin-Funktionalität mit anderen energetischen Resten macht ein weites Feld energetischer Substanzen zugänglich. Als einfach einführbare energetische Funktionalität hat sich die Azido-Funktionalität erwiesen. Der dadurch erzielbare deutliche Energiegewinn wird jedoch häufig mit einer Erhöhung der Empfindlichkeit bezahlt.

Bei der Explosion kovalenter wie auch ionischer Azide entstehen große Mengen Distickstoff, weshalb ionische Azide in Airbags Anwendung finden. Diese Eigenschaft könnte auch für die Anwendung in Treibladungen interessant sein, jedoch sollen Treibladungen sowohl thermisch wie auch mechanisch sehr unempfindlich sein. Insbesondere mangelnde thermische Belastbarkeit kann sich in Treibladungen in Munition verheerend auswirken, wenn eine Patrone z.B. in einer durch vorhergehende Schussabgaben heißen Patronenkammer zündet und das Waffensystem dadurch unkontrolliert feuert.

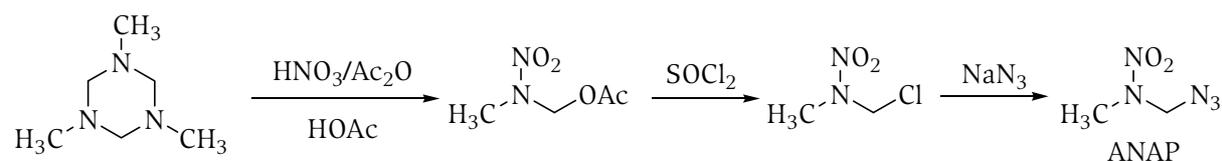
Da Nitramine zumeist weniger empfindlich und thermisch stabiler als Azide sind, soll versucht werden, Azid- und Nitraminfunktionalität kovalent zu verknüpfen, um hochenergetische Verbindungen zu erhalten. Ihre mechanische wie auch thermische Empfindlichkeit soll geprüft werden.

## 2. Azidomethylmethylnitramin (ANAP)

Das einfachste bislang bekannte Azido-funktionalisierte Nitramin ist Azidomethylmethylnitramin (Azido-2-nitro-2-azapropan, ANAP)<sup>[3]</sup>, Azidomethyl-Nitramin ( $\text{N}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{H}$ ) ist bislang noch unbekannt.

### 2.1. Synthese

Die Synthese von Azidomethylmethylnitramin (ANAP) erfolgt durch nucleophile Substitution an Chlormethylmethylnitramin, welches aus dem Acetat durch Chlorierung dargestellt werden kann<sup>[3]</sup> (Schema 1).



**Schema 1:** Synthese von ANAP

Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit und kann durch Destillation, gefahrloser aber auch durch Säulenchromatographie aufgereinigt werden.

### 2.2. Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung

Azidomethylmethylnitramin konnte vollständig charakterisiert werden. Die Resonanzen der Wasserstoffkerne im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung in deuteriertem Chloroform sind wie erwartet bei 5.08 und 3.36 ppm zu beobachten, die entsprechenden Kohlenstoff-Kerne zeigen sich bei 66.1 und 37.9 ppm. Die charakteristischen Resonanzen der Azidgruppe sind bei  $-136$  ( $\text{N}_\beta$ ),  $-162$  (breit,  $\text{N}_\gamma$ ) und  $-307$  (sehr breit,  $\text{N}_\alpha$ ) ppm zu beobachten, die Nitrogruppe zeigt sich bei  $-29$  ppm als intensivste Resonanz, der Nitramin-Stickstoffkern ( $\text{NNO}_2$ ) als schwächste Resonanz bei  $-207$  ppm.

In IR-Schwingungsspektren sind die Streckschwingungen der Azidgruppe als intensive Banden bei  $2100$  (asym.) und  $1218 \text{ cm}^{-1}$ , die Streckschwingungen der Nitraminofunktion als Banden bei  $1525$ ,  $1289$  und  $1013 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Im Raman-Spektrum der Verbindung zeigen sich die asymmetrische Streckschwingung der Azidgruppe bei  $2114 \text{ cm}^{-1}$  und die symmetrische Streckschwingung der Nitraminofunktion bei  $1290 \text{ cm}^{-1}$ .

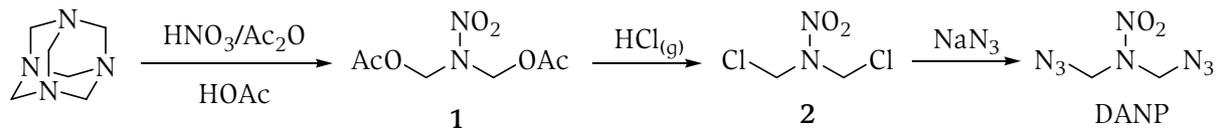
Die Molekülstruktur im festen Zustand wurde bereits untersucht<sup>[4]</sup>. ANAP wurde dazu bei  $-47 \text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert. Die Struktur wurde in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  gelöst. Die Verbindung kristallisiert mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Azidgruppe wurde mit einem Winkel von  $172^\circ$  gebogen und mit dem Methylen-Kohlenstoff fast in einer gemeinsamen Ebene (Torsionswinkel von  $173^\circ$ ) gefunden. Die N—N-Bindungslänge in der Nitramino-Funktionalität wurde zu  $1.342(1) \text{ \AA}$  bestimmt.

### 3. Bis(azidomethyl)nitramin (DANP)

Das einfachste Azido-difunktionalisierte Nitramin ist Bis(azidomethyl)nitramin (1,3-Diazo-2-nitro-2-azapropen, DANP), welches für die Verwendung als energetischer Weichmacher patentiert wurde<sup>[5]</sup>. Es vereint in sich eine Nitraminfunktion mit zwei Azid-Gruppen.

#### 3.1. Synthese

DANP wird aus der durch Chlorierung des Acetats **1** erhältlichen Dichlorverbindung **2** durch nucleophile Substitution erhalten (Schema 2).<sup>[5, 6]</sup>



**Schema 2.** Synthese von DANP

Wie bereits ANAP kann auch DANP durch Destillation als farblose Flüssigkeit erhalten werden, die Aufreinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie ist jedoch im Hinblick auf die energetischen Eigenschaften der Verbindung vorzuziehen.

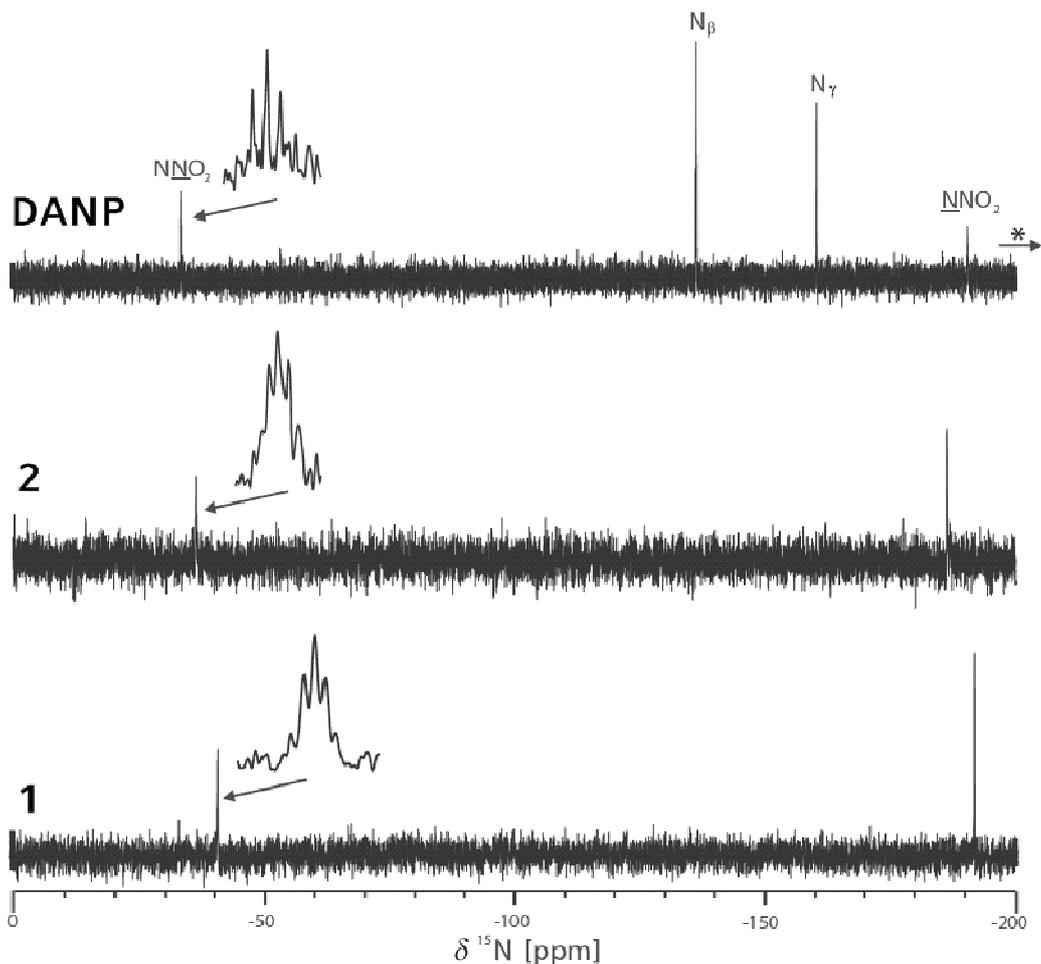
Ein nicht zu unterschätzendes Problem bei der Synthese von DANP stellt die Nebenreaktion von **2** zu RDX dar, welche insbesondere bei längerer Reaktionsdauer immer stärker zutage tritt.

#### 3.2. Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Verbindung DANP vollständig charakterisiert.

In Kernresonanzspektren erscheint die Methylengruppe als Resonanz bei 5.10 ppm (<sup>1</sup>H) und 65.1 ppm (<sup>13</sup>C) in deuteriertem Chloroform. Die Resonanzen der Azido-Funktionalitäten werden bei -136.4 (N<sub>β</sub>), -160.4 (N<sub>γ</sub>) und -305.0 (N<sub>α</sub>) ppm (<sup>15</sup>N) beobachtet, durch Kopplung mit den Methylen-Wasserstoffkernen (<sup>3</sup>J<sub>NH</sub> = 4.8 Hz) erscheint die Resonanz des mittleren Azid-Stickstoffkernes (N<sub>β</sub>) als Triplett, die anderen Resonanzen der Azido-Funktionalitäten als Multipletts. Die Nitramino-Funktionalität zeigt sich in Resonanzen bei -33.5 (NO<sub>2</sub>) und -190.5 (NNO<sub>2</sub>) ppm. Dabei erscheint durch Kopplung zu den Methylen-Wasserstoffkernen die Resonanz der Nitrogruppe als Triplett (<sup>3</sup>J<sub>NH</sub> = 3.2 Hz) und die Resonanz des Amin-Stickstoffkernes als Multiplett. Ein Vergleich der <sup>15</sup>N-Kernresonanzspektren der Verbindungen **1**, **2** und DANP zeigt eine Verschiebung der Resonanz des Nitro-Stickstoffkerns NNO<sub>2</sub> zu tieferem Feld in der Reihe **1**, **2** und DANP (Abbildung 1). Das Aufspaltungsmuster belegt die Zuordnung der Resonanzen.

Im IR-Schwingungsspektrum von DANP sind die Streckschwingungen der Azidgruppe als intensive Banden bei 2096 (asym.) und 1221 cm<sup>-1</sup>, die Streckschwingungen der Nitraminofunktion als Banden bei 1545, 1283 und 1126 cm<sup>-1</sup> zu beobachten.



**Abbildung 1.**  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 1, 2 und DANP

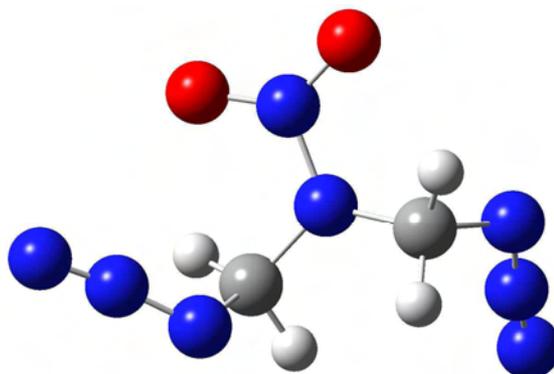
Die Resonanz des  $\text{N}_{\alpha}$ -Stickstoffkerns wird bei DANP bei -305.0 ppm (\*) gefunden

Das DCI+-Massenspektrum von DANP zeigt das Signal der protonierten Verbindung (M+H) bei  $m/z = 130.18$ , das durch Abspaltung einer Azidgruppe entstehende Fragment wird als Signal bei  $m/z = 130.18$  gefunden. Das Signal bei  $m/z = 75.1$  kann durch die Abspaltung eines Nitraminomethyl-Fragments ( $\text{O}_2\text{NNCH}_3$ ) erklärt werden. Dieses Fragment wird auch in den Massenspektren von RDX und 1,7-Diazido-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (DATH) beobachtet.

Die molekulare Struktur von DANP wurde mit B3 Drei-Parameter-Hybridfunktional nach BECKE mit LYP-Korrelationsfunktional (B3LYP)<sup>[7]</sup> berechnet. Für die Atome H, C, N und O wurde ein korrelationskonsistenter Doppel-Zeta-Basissatz (cc-pVDZ) benutzt<sup>[8-12]</sup> (Abbildung 2, Tabelle 1), die dabei berechneten charakteristischen Schwingungsbanden sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen (Tabelle 2).

**Tabelle 1.** Ergebnisse der Berechnungen zu DANP

$-E$ (a.u.)	666.867887	Punktgruppe	$C_1$
$\mu$ (D)	2.7		
NIMAG	0	zpe (kJ/mol)	268.7
$d(\text{C}-\text{N}_\alpha)$ (Å)	1.473	$\angle(\text{NNN})$ (°)	171.6–173.0
$d(\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta)$ (Å)	1.239–1.244	$\angle(\text{ONO})$ (°)	126.8
$d(\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma)$ (Å)	1.137–1.140	$\angle(\text{CNC})$ (°)	121.6
$d(\text{C}-\text{NNO}_2)$ (Å)	1.456	$\angle(\text{ONN})$ (°)	116.3–116.9
$d(\text{N}-\text{NO}_2)$ (Å)	1.401		
$d(\text{N}-\text{O})$ (Å)	1.219–1.224		

**Abbildung 2.** Berechnete Molekülstruktur von DANP**Tabelle 2.** Berechnete und experimentelle charakteristische IR-Schwingungsbanden von DANP

$\nu_{\text{berechnet}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensität (km/mol)	$\nu_{\text{experimentell}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
570, 576	9, 12	–	$\delta$ (NNN)
1290, 1297	255, 368	1283, 1221	$\nu_{\text{sym}}$ (NNN)
1676	291	1545	$\nu_{\text{as}}$ (ONO)
2255, 2269	352	2096	$\nu_{\text{as}}$ (NNN)

Die N—N-Bindung der Nitramino-Funktionalität wurde mit 1.401 Å geringfügig länger berechnet als die in ANAP gefundene (1.342(1) Å<sup>[4]</sup>). Die Bindungslängen und Winkel der Azidgruppe entsprechen den charakteristischen Werten. Die C—N-Bindungen wurden mit 1.456 und 1.473 Å geringfügig kürzer als erwartet (1.469 und 1.493 Å<sup>[13]</sup>) berechnet.

Zudem gelang die Aufklärung der molekularen Strukturen der Edukte Bis(acetoxymethyl)nitramin (**1**) und Bis(chlormethyl)nitramin (**2**).

Beide Verbindungen kristallisieren im monoklinen System, **1** wurde in der Raumgruppe  $P2_1/c$  und **2** in  $Cc$  gefunden (Tabelle 3 und Abbildungen 3 und 4). Die Dichte der mit acht Molekülen in der Elementarzelle kristallisierenden Verbindung **2** ist höher als die des Acetats **1**.

Tabelle 3. Strukturdaten von 1 und 2

	1	2
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molmasse / g/mol	206.16	158.97
Temperatur / K	100(2)	100(2)
Kristalldimensionen / mm	0.26 × 0.23 × 0.19	0.25 × 0.18 × 0.15
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Cc</i>
<i>a</i> / Å	15.889(5)	12.385(5)
<i>b</i> / Å	8.464(5)	5.996(5)
<i>c</i> / Å	6.868(5)	16.283(5)
$\beta$ / °	96.111(5)	101.902(4)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	918.4(9)	1183.2(12)
<i>Z</i>	4	8
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.491	1.762
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.135	1.004
<i>F</i> (000)	432	624
$\theta$ -Bereich / °	3.72–29.98	3.77–30.00
Index-Bereiche	$-10 \leq h \leq 18$ $-9 \leq k \leq 9$ $-7 \leq l \leq 7$	$-15 \leq h \leq 15$ $-3 \leq k \leq 7$ $-19 \leq l \leq 20$
Reflexionen, gemessen	3906	2951
Reflexionen, eindeutig	1442 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 2.3 %)	1667 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 2.3 %)
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0440 / 0.1423	0.0308 / 0.0552
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.0598 / 0.1527	0.0422 / 0.0575
Daten/Beschränkungen/Parameter	1442 / 0 / 127	2186 / 2 / 145
GOOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.158	0.883
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	0.299 / -0.329	0.275 / -0.258

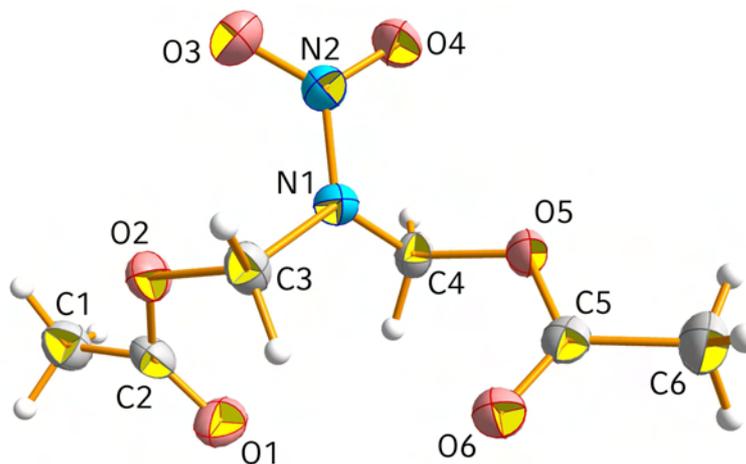
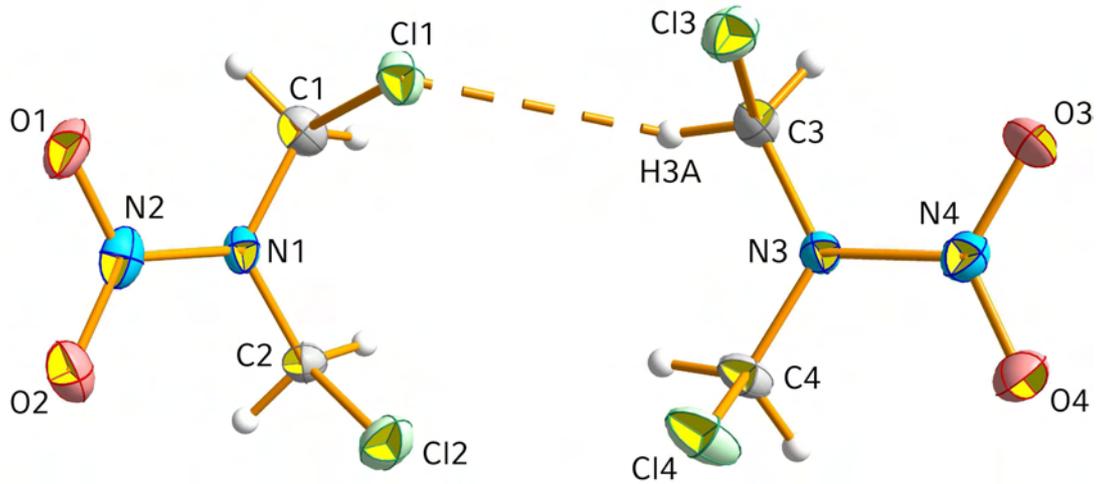


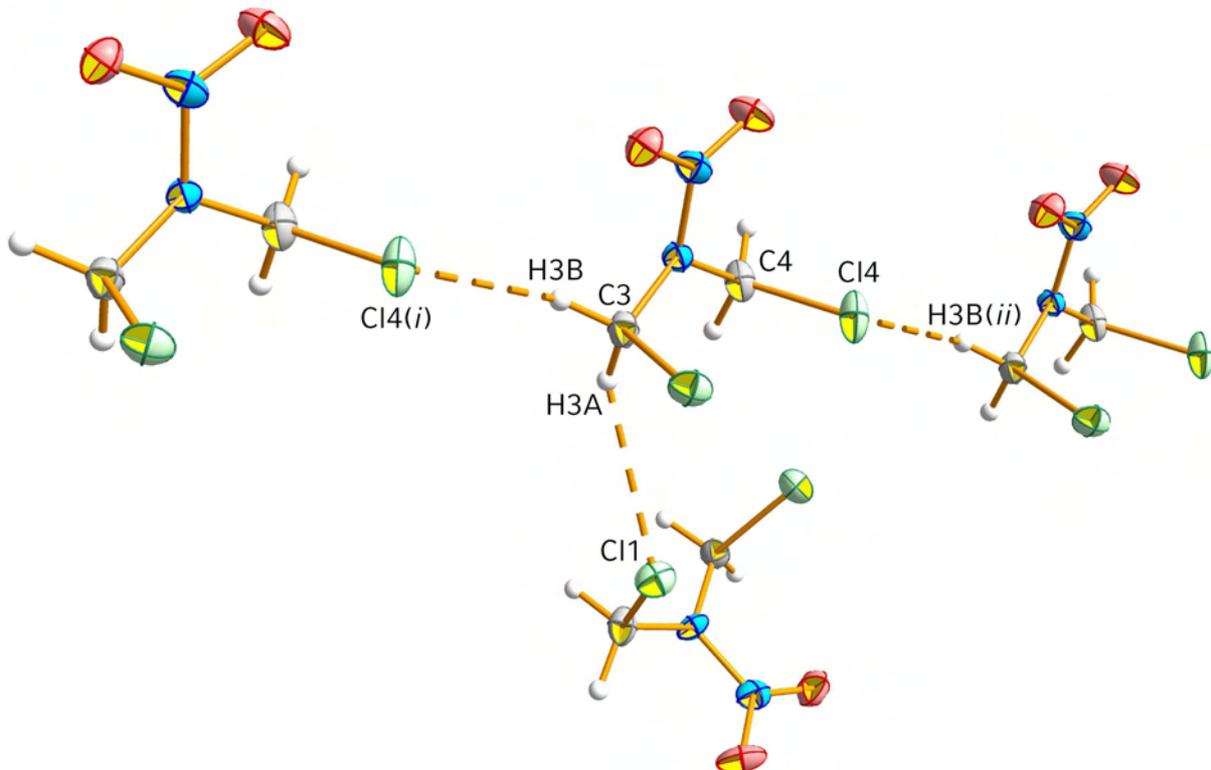
Abbildung 3. Molekülstruktur von 1



**Abbildung 4.** Molekülstruktur von **2**

Die C—N- und C—O-Bindungsängen entsprechen den Erwartungen<sup>[13]</sup>. Verbindung **2** zeigt kurze intermolekulare Cl···H-Abstände, die als Cl···H—C-Wasserstoffbrückenbindung interpretiert werden können. Dabei wird eine Wasserstoffbrückenbindung innerhalb der Asymmetrischen Einheit gefunden (C3—H3A···Cl1 129.51(2)°, H3A···Cl1 2.864(5) Å, Abbildung 4) und eine weitere zu Molekülen außerhalb der asymmetrischen Einheit (Cl4(*i*)···H3B—C3 153.11(2)°, Cl4···H3B(*ii*) 2.699(6) Å, Abbildung 5). Damit bildet **2** eine aus Schichten aufgebaute Struktur.

Es ist zu beachten, dass bei der Strukturlösung die Wasserstoffatome berechnet wurden und die C—H-Bindungsängen mit 0.99 Å festgelegt wurden. In der Wirklichkeit können die Cl···H-Abstände daher wesentlich kürzer ausfallen.



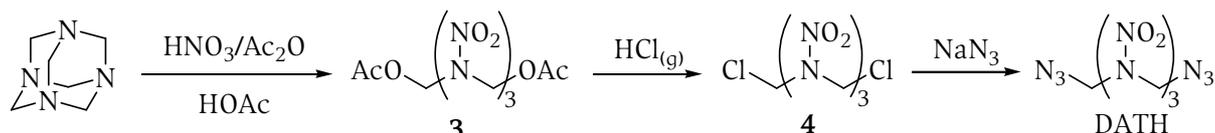
**Abbildung 5.** Wasserstoffbrücken in **2**  
 $i = -0.5 + x, -0.5 + y, z$ ;  $ii = 0.5 + x, 0.5 + y, z$

#### 4. 1,7-Diazido-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (DATH)

Ein weiteres hochenergetisches Azido-disubstituiertes Nitramin ist 1,7-Diazido-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (DATH), welches neben den beiden Azidgruppen drei Nitramin-Funktionalitäten aufweist.

##### 4.1. Synthese

In Analogie zu DANP wird auch DATH durch nucleophile Substitution erhalten<sup>[6]</sup> (Schema 3).



**Schema 3.** Synthese von DATH

DATH kann im Gegensatz zu ANAP und DANP nicht durch Destillation erhalten werden, der farblose Feststoff wird säulenchromatographisch aufgereinigt.

Ein nicht zu unterschätzendes Problem bei der Synthese von DATH stellt wie auch bei DANP die Nebenreaktion von **2** zu RDX dar, welche insbesondere bei längerer Reaktionsdauer immer stärker zutage tritt. Bei DATH wirkt sich dies jedoch wesentlich deutlicher aus als bei DANP, da bei ersterem lediglich ein Molekül **4** und bei letzterem drei Moleküle **2** benötigt werden, um RDX zu bilden.

##### 4.2. Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung

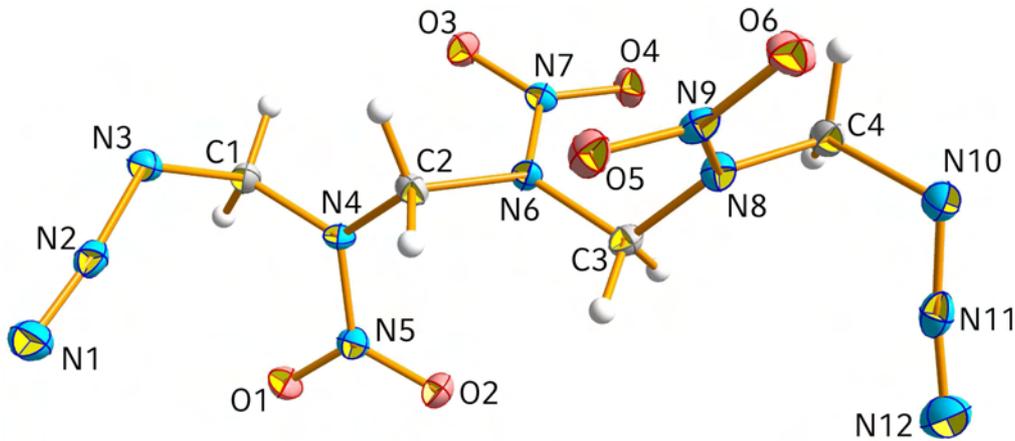
DATH wurde im Rahmen dieser Arbeit vollständig charakterisiert und seine Molekülstruktur im festen Zustand aufgeklärt.

Im <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektrum der Verbindung zeigen sich die Wasserstoffkerne der Methylengruppen bei 5.74 und 5.33 ppm in deuteriertem Chloroform je als Singulett, wobei die in tieferem Feld gefundene Resonanz den Wasserstoffkernen der Azidomethyl-Einheit zuzuordnen ist. Die entsprechenden Resonanzen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum finden sich bei 68.0 und 66.8 ppm. Im <sup>14</sup>N-Kernresonanzspektrum erscheinen die charakteristischen Resonanzen der Azido-Funktionalitäten bei -136 (N<sub>β</sub>), -163 (N<sub>γ</sub>) und -308 (N<sub>α</sub>) ppm. Die Nitramino-Funktionalitäten zeigen sich in Resonanzen bei -32 (NO<sub>2</sub>) und -34 (NO<sub>2</sub>) ppm, die bei -190 ppm erwarteten Resonanzen des Nitramin-Stickstoffkerns (NNO<sub>2</sub>) sind nicht zu beobachten. Die Nitro-Resonanz bei tieferem Feld ist den beiden äußeren Nitraminogruppen zuzuordnen. Aufgrund der beschränkten Löslichkeit der Verbindung in deuteriertem Chloroform war die Aufnahme von <sup>15</sup>N-Kernresonanzspektren nicht durchführbar.

Die IR-Schwingungsspektren von DATH zeigen die Streckschwingungen der Azid-Gruppen als intensive Banden bei 2086 (asymm.) und 1231 cm<sup>-1</sup> und die charakteristischen Banden der Nitraminofunktion bei 1553, 1272 und 1152 cm<sup>-1</sup>.

Im DCI+-Massenspektrum wird der Peak des protonierten Moleküls (M+H) bei m/z = 321.3 mit geringer Intensität beobachtet. Das durch den Verlust eines Azid-Fragments hervorgerufene Fragment wird bei m/z = 278.2 deutlich beobachtet und ist für die Identifikation der Substanz hinreichend. Die leichte Abspaltung eines Azid-Fragments wird im Allgemeinen erwartet. Der bei m/z = 204.2 gefundene Peak ist mit dem durch Abspaltung einer Azidomethyl-Einheit, eines Moleküls Distickstoff und einer Nitrogruppe erzeugten Fragment zu erklären. Der sehr intensive Peak bei m/z = 75.1 kann wie bei DANP durch ein Nitraminomethyl-Fragment erklärt werden.

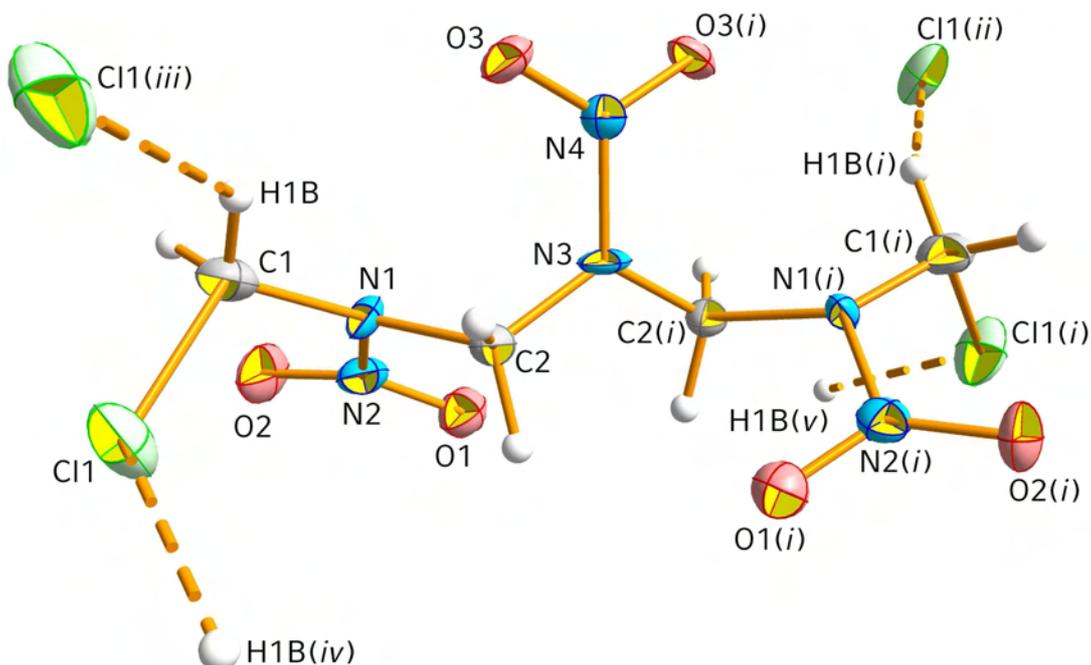
Die Molekülstruktur von DATH ist bereits literaturbekannt<sup>[14]</sup>, konnte jedoch in dieser Arbeit aufgrund der niedrigeren Temperatur der Messung genauer bestimmt werden (Abbildung 6, Tabellen 4 und 5).



**Abbildung 6.** Molekülstruktur von DATH

Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich<sup>[14]</sup>. Bei DATH werden keine Wasserstoffbrücken-Bindungen gefunden. Vermutlich aufgrund sterischer Effekte der Azido-Funktionalitäten verfügt DATH nicht über Symmetrieeigenschaften wie Spiegelebenen oder eine Symmetrieachse durch die zentrale Nitraminofunktion. Die Asymmetrische Einheit von DATH wird somit aus einem Molekül gebildet.

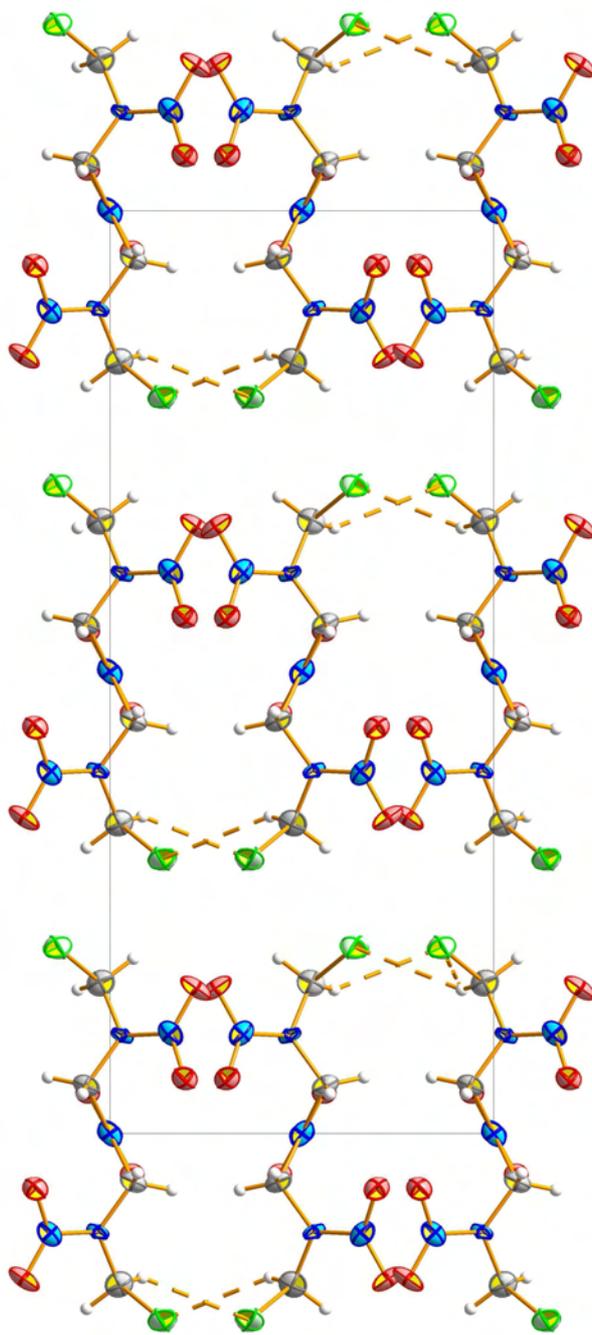
Auch die Aufklärung der Molekülstruktur des Chlorids **4** gelang in dieser Arbeit (Abbildung 7 und Tabelle 4).



**Abbildung 7.** Molekülstruktur von **4**

Wasserstoffbrücken unterbrochen dargestellt.  $i = 1 - x, -y, z$ ;  $ii = 1.5 - x, y, -0.5 + z$ ;  $iii = -0.5 + x, -y, -0.5 + z$ ;  $iv = 1.5 - x, y, 0.5 + z$ ;  $v = -0.5 + x, -y, 0.5 + z$

Im Gegensatz zu DATH sind bei **4** Wasserstoffbrücken der Art C—H...Cl möglich und werden auch an allen Chloratomen gefunden (Cl(*iii*)...H1B 2.874(5) Å, C1—H1B...Cl(*iii*)). Es resultiert eine schichtartige Anordnung der Moleküle, wobei die Schichten parallel zueinander in der Elementarzelle angeordnet sind (Abbildung 8).



**Abbildung 8.** Blick auf die Einheitszelle von **4** entlang [001]

Tabelle 4. Strukturdaten von **4** und DATH

	<b>4</b>	DATH
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Molmasse / g/mol	307.06	320.18
Temperatur / K	100(2)	100(2)
Kristalldimensionen / mm	0.14 × 0.08 × 0.01	0.20 × 0.10 × 0.05
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Aba</i> 2	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9.0078(9)	6.3550(8)
<i>b</i> / Å	21.8238(17)	9.7237(16)
<i>c</i> / Å	5.9950(6)	10.6143(17)
$\alpha$ / °	90	109.688(15)
$\beta$ / °	90	100.747(12)
$\gamma$ / °	90	92.222(12)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1178.52(19)	603.06(16)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.7306(3)	1.7633(5)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.584	0.160
<i>F</i> (000)	624	328
$\theta$ -Bereich / °	3.73–25.99	3.76–32.47
Index-Bereiche	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 7	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflektionen, gemessen	1044	6119
Reflektionen, eindeutig	507 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 4.4 %)	1675 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 3.2 %)
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0441 / 0.0473	0.0301 / 0.0594
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.1233 / 0.0609	0.0526 / 0.0673
Daten/Beschränkungen/Parameter	1044 / 1 / 83	2352 / 0 / 199
GOOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	0.844	0.979
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	0.285 / -0.287	0.208 / -0.260

**Tabelle 5.** Bindungslängen und -winkel in DATH

	Bindungslänge (Å)		Bindungswinkel (°)
O3—N7	1.2279(16)	N7—N6—C3	118.09(12)
O6—N9	1.2258(17)	N7—N6—C2	117.82(12)
O2—N5	1.2318(16)	C3—N6—C2	124.01(13)
O5—N9	1.2320(16)	N5—N4—C1	119.49(13)
O1—N5	1.2356 (17)	N5—N4—C2	117.47(13)
O4—N7	1.2312(16)	C1—N4—C2	121.68(13)
N6—N7	1.3661(18)	N9—N8—C4	117.96(13)
N6—C3	1.4430(19)	N9—N8—C3	117.77(13)
N4—N5	1.3619(18)	C4—N8—C3	124.19(13)
N4—C1	1.457(2)	O2—N5—O1	124.64(14)
N4—C2	1.461(2)	O2—N5—N4	116.97(13)
N8—N9	1.3639(18)	O1—N5—N4	118.38(13)
N8—C4	1.4517(19)	N2—N3—C1	116.14(13)
N8—C3	1.454(2)	O3—N7—O4	126.05(13)
N3—N2	1.2434(19)	O3—N7—N6	116.65(12)
N3—C1	1.4736(19)	O4—N7—N6	117.29(13)
N11—N12	1.1312(19)	N12—N11—N10	172.11(17)
N11—N10	1.243(2)	N11—N10—C4	114.61(14)
N10—C4	1.475(2)	N1—N2—N3	171.63(17)
N1—N2	1.1300(19)	O6—N9—O5	125.89(14)
		O6—N9—N8	117.38(13)
		O5—N9—N8	116.73(13)
		N6—C3—N8	114.30(13)
		N8—C4—N10	112.88(13)
		N4—C1—N3	113.40(13)
		N6—C2—N4	113.72(13)

## 5. Energetische Eigenschaften

Der Anteil der Funktionalitäten am resultierenden Molekül ist in ANAP noch ausgewogen. In DANP überwiegt der Azid-Anteil, in DATH hingegen knapp der Nitramin-Anteil. Entsprechend sollten die energetischen Eigenschaften sich in DANP hauptsächlich aus der Azid-Gruppe, in DATH hauptsächlich aus dem Einfluss der Nitramin-Funktionalität und in ANAP gleichermaßen aus beiden ergeben. Klarheit liefert letztendlich nur der Vergleich der energetischen Eigenschaften dieser Verbindungen.

### 5.1. Berechnungen und Bombenkalorimetrie

Die Verbrennungswärmen der Verbindungen ANAP, DANP und DATH wurden mit Hilfe der Bombenkalorimetrie untersucht (Tabelle 6).

Für DANP wurden Werte der Bildungsenthalpien von 745.158 kJ/mol und für DATH von 613.366 kJ/mol entsprechend Verbrennungsenergien von 762.50 und 645.57 kJ/mol berichtet<sup>[15-17]</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bildungsenthalpie von DATH zu 829.97 kJ/mol\* bestimmt. bei der Messung der Verbrennungswärme von DANP wurde alternierend ein niedriger und ein hoher Wert gemessen, aus sechs Messungen (ca. 0.9 g Benzoesäure und ca. 70 mg DANP) wurden Standardbildungsenthalpien von 5331.82 kJ/mol als Mittelwert der hohen und 1329.15 kJ/mol als Mittelwert der niedrigen Messwerte erhalten, bevor eine Probe der Verbindung (ca. 100 mg DANP) das Überdruckventil des Kalorimeters zerstörte.<sup>†</sup> Diese Beobachtungen sind bislang nicht einleuchtend erklärbar.

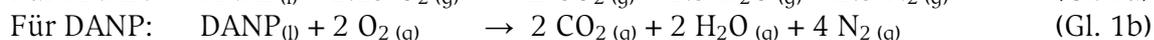
**Tabelle 6.** Experimentelle Verbrennungswärmen, Bildungsenthalpien und -energien für ANAP, DANP und DATH

	ANAP	DANP	DATH
$-Q_{\text{comb}}$ (cal/g)	3148.09		2528.46
$\Delta_f H_{298}^\circ$ (kJ/mol)	330.27	745.158 <sup>[15-17]</sup>	829.97
$\Delta_f U_{298}^\circ$ (kJ/kg)	2632.8	4430.5	2692.8

Im Hinblick auf die Probleme der bombenkalorimetrischen Messungen insbesondere bei DANP schien es sinnvoll, zum Vergleich die Verbrennungsenergien der Verbindungen ANAP und DANP auf der Grundlage quantenchemischer Berechnungen zu ermitteln.

Dazu wurden für die Verbindungen ANAP und DANP die Bildungsenthalpien und Bildungsenergien auf Basis der auf MP2/aug-cc-p VDZ- (ANAP)<sup>[18, 19]</sup> bzw. B3LYP/cc-p VDZ-Niveau (DANP)<sup>[7]</sup> berechneten Energiewerte errechnet.

Dazu wird zunächst die komplette Verbrennung der Verbindung zu Kohlendioxid, Wasser und Distickstoff betrachtet:



Zur Vereinfachung wird angenommen, dass alle Komponenten in der Gasphase vorliegen. Damit kann mit den berechneten Energien (Tabelle 7)  $\Delta_{\text{el}}E$  für



zu  $-1714.2$  kJ/mol für ANAP und  $-1668.5$  kJ/mol für DANP berechnet werden.

\* Der publizierte Wert wurde unter der Annahme flüssigen Wassers als Verbrennungsprodukt, der hier genannte Wert unter der Annahme von Wasserdampf als Verbrennungsprodukt berechnet (vgl. Gl. 1b).

† In der Elementaranalyse erwies sich DANP ebenfalls als äußerst explosiv, 5 mg der Substanz zerstörten die Ofen-Einheit des Elementaranalysators.

**Tabelle 7.** Ergebnisse der Energierechnungen für ANAP und DANP

	Summenformel	Punktgruppe	$-E$ (a.u.)	$zpe$ (kJ/mol)	NIMAG
ANAP <sup>a</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	502.030300	262.7	0
Disauerstoff <sup>a</sup>	O <sub>2</sub>	D <sub>∞h</sub>	150.004290	8.2	0
Kohlendioxid <sup>a</sup>	CO <sub>2</sub>	D <sub>∞h</sub>	188.169700	29.7	0
Wasser <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub>	76.260910	56.1	0
Distickstoff <sup>a</sup>	N <sub>2</sub>	D <sub>∞h</sub>	109.280650	13.0	0
DANP <sup>b</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	666.867887	268.7	0
Disauerstoff <sup>b</sup>	O <sub>2</sub>	D <sub>∞h</sub>	150.334042	10.0	0
Kohlendioxid <sup>b</sup>	CO <sub>2</sub>	D <sub>∞h</sub>	188.598469	30.5	0
Wasser <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub>	76.420627	55.2	0
Distickstoff <sup>b</sup>	N <sub>2</sub>	D <sub>∞h</sub>	109.533376	14.6	0

<sup>a</sup>) MP2/aug-cc-p VDZ-Niveau; <sup>b</sup>) B3LYP/cc-p VDZ-Niveau

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_g$  für die Reaktion in der Gasphase wird durch Korrektur mit dem Arbeitsterm ( $p\Delta V$ ), dem Schwingungsterm ( $\Delta_{\text{vib}}U$ ), dem Translationsterm ( $\Delta_{\text{trans}}U$ ) und dem Rotationsterm ( $\Delta_{\text{rot}}U$ ) erhalten:

$$p\Delta V = \sum \nu_i RT \quad \text{für ANAP: } p\Delta V = +3.75 RT$$

$$\text{für DANP: } p\Delta V = +5 RT$$

$$\Delta_{\text{vib}}U = \sum \nu_i (zpe)_i \quad \text{für ANAP: } \Delta_{\text{vib}}U = -206.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{für DANP: } \Delta_{\text{vib}}U = -58.59 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{\text{trans}}U = \sum \nu_i 1.5 RT \quad \text{für ANAP: } \Delta_{\text{trans}}U = +5.625 RT$$

$$\text{für DANP: } \Delta_{\text{trans}}U = +7.5 RT$$

$$\Delta_{\text{rot}}U = \sum \nu_i \left( \frac{F_i^{\text{rot}}}{2} \right) RT \quad \text{für ANAP: } \Delta_{\text{rot}}U = +3.75 RT$$

$$\text{für DANP: } \Delta_{\text{rot}}U = +5.5 RT$$

$$\Delta_r H_g(\text{ANAP}) = -1728.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H_g(\text{DANP}) = -1682.3 \text{ kJ/mol}$$

Um  $\Delta_r H_g$  mit der Standardreaktionsenthalpie in Verbindung zu bringen, muss der Vorgang berücksichtigt werden, der dafür sorgte, dass alle Komponenten den gasförmigen Zustand einnahmen, für welchen  $\Delta_r H_g$  berechnet wurde.

Die Sublimationsenthalpie ( $\Delta_{\text{sub}}H$ ) eines Feststoffs kann nach der TROUTONSchen Regel<sup>[20]</sup> an der Schmelztemperatur ( $F_p$  in K) abgeschätzt werden:

$$\Delta_{\text{sub}}H = 188 \text{ J/(mol K)} \cdot F_p$$

Ähnlich kann auch die Verdampfungsenthalpie ( $\Delta_{\text{vap}}H$ ) einer Flüssigkeit nach der TROUTONSchen Regel<sup>[20]</sup> am Siedepunkt ( $K_p$  in K) abgeschätzt werden:

$$\Delta_{\text{vap}}H = 90 \text{ J/(mol K)} \cdot K_p$$

Für ANAP wurde in DSC-Thermogrammen eine Zersetzungstemperatur zwischen 160 und 180 °C gefunden, welche als Siedepunkt dieser Verbindung angenommen werden soll. Für DANP wurde ein Schmelzpunkt von -57 °C und eine Zersetzungstemperatur von 150 °C, welche wiederum als Siedepunkt der Verbindung angenommen werden soll, gemessen. Der für DANP berichtete Schmelzpunkt von -8 °C<sup>[5]</sup> konnte nicht experimentell bestätigt werden. Da für eine ähnliche Verbindung, Bis(azidoethyl)nitramin (1,5-Diazido-3-nitro-3-azapentan, DANPE), Unterschiede in den Messwerten des Schmelzpunkts (3.5–4.2 °C<sup>[21]</sup> und -20 °C<sup>[22]</sup>) durch Supercooling erklärt werden konnten, ist für DANP ähnliches Verhalten anzunehmen. Mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Messwerten wird somit

$$\Delta_{\text{vap}}H(\text{ANAP}) = 39.7 \pm 0.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{sub}}H(\text{DANP}) &= 40.6 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_{\text{vap}}H(\text{DANP}) &= 38.1 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

erhalten. Für die Verbrennungen nach Gleichungen 1a und 1b ist damit  $\Delta_{\text{comb}}H_{298}(\text{ANAP}) = -1689.1 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta_{\text{comb}}H_{298}(\text{DANP}) = -1644.2 \text{ kJ/mol}$ .

Da die Bildungsenthalpien von Kohlendioxid ( $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) = -393.8 \text{ kJ/mol}^{[23]}$ ) und Wasser ( $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) = -241.9 \text{ kJ/mol}^{[23]}$ ) bekannt sind, können die Standardbildungsenthalpien zu

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ANAP}_{(\text{l})}) &= +297.1 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{DANP}_{(\text{l})}) &= +372.9 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

berechnet werden. Um daraus die Standardbildungsenergie  $\Delta_f U_{298}^\circ$  zu erhalten, muss die Änderung  $\Delta n$  der Stoffmenge gasförmiger Komponenten in den Gleichungen 1a und 1b mit

$$\Delta_f U_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ - \Delta n RT$$

berücksichtigt werden, was zu  $\Delta_f U_{298}^\circ(\text{ANAP}_{(\text{l})}) = 2381 \text{ kJ/kg}$  und  $\Delta_f U_{298}^\circ(\text{DANP}_{(\text{l})}) = 2265.7 \text{ kJ/kg}$  führt.

Die Standardbildungsenthalpie von DATH wurde mit Hilfe der Bombenkalorimetrie zu  $+829.97 \text{ kJ/mol}$  bestimmt und entsprechend nach



zu  $\Delta_f U_{298}^\circ(\text{DATH}_{(\text{s})}) = 862.19 \text{ kJ/mol} = 2692.8 \text{ kJ/kg}$  berechnet.

Mit diesen Werten und den experimentell bestimmten Dichten können die Detonationsparameter mit Hilfe des EXPLO5-Programmes<sup>[24]</sup> berechnet werden (Tabelle 8).

**Tabelle 8.** Detonationsparameter für ANAP, DANP und DATH.

	ANAP	DANP	DATH
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.493	1.36	1.763
$\Omega$ (%)	-54.9	-37.2	-30.0
$Q_v$ (kJ/kg) <sup>a</sup>	-6088 / -6322	-4863	-6673
$T_{\text{ex}}$ (K) <sup>a</sup>	4092 / 4194	3954	4812
$p$ (kbar) <sup>a</sup>	238 / 238	173	362
$D$ (m/s) <sup>a</sup>	8033 / 8044	7108	9161

<sup>a</sup>) Auf Grundlage der berechneten Verbrennungswärme / experimenteller Werte.

Es zeigt sich, dass DATH sowohl die höchste Dichte als auch die höchsten Werte für Druck, Detonationsgeschwindigkeit und Explosionstemperatur aufweist. Die Detonationsparameter von DATH sind mit den Detonationsparametern von RDX vergleichbar. Der Unterschied zwischen dem Messwert und dem aus quantenchemischen Berechnungen erhaltenen Wert für die Bildungsenergie von ANAP schlägt bei der Berechnung der Detonationsparameter nicht signifikant zu buche.

## 5.2. Empfindlichkeiten

Die Empfindlichkeiten der Verbindungen ANAP, DANP und DATH gegenüber Schlag und Reibung wurden experimentell bestimmt (Tabelle9).

**Tabelle 9.** Reibe- und Schlagempfindlichkeiten von ANAP, DANP und DATH

	ANAP	DANP	DATH
$E_{\text{dr}}$ (J)	0.5	<1	<1 (>100 $\mu\text{m}$ )
$F_{\text{r}}$ (N)	120	20 < $F_{\text{r}}$ < 24	144 < $F_{\text{r}}$ < 160

Den Messwerten nach sind alle drei Verbindungen extrem schlagempfindliche Explosivstoffe. Im Gegensatz zu den reibeempfindlichen Verbindungen DANP und DATH ist ANAP als sehr reibeempfindlich einzustufen. Die Empfindlichkeit der Verbindungen steht einer Anwendung als Explosivstoff im Wege. In explosiven Zubereitungen ist ihre Anwendung jedoch denkbar, aufgrund der durchweg negativen Sauerstoffbilanz der drei Verbindungen wäre dabei die Mischung mit Substanzen mit positiver Sauerstoffbilanz von Vorteil.

Der Vergleich der drei Verbindungen im Hinblick auf ihre Funktionalitäten lässt den Schluß zu, dass die Azid-Gruppen die Reibeempfindlichkeit eines Nitramins signifikant erhöhen (vgl. ANAP und DANP), die Nitramin-Funktionalität die Reibeempfindlichkeit einer Azid-Verbindung aber nicht signifikant senken. Die Bestimmung der Schlagempfindlichkeit ist apparativ bedingt nicht genau genug, um seriöse Aussagen über den Einfluß der Funktionalitäten zu machen, da für alle drei Verbindungen  $E_{dr} < 1$  J gemessen wurde.

Das Verhalten der Substanzen bei thermischer Belastung wurde im Mikromaßstab mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) im Temperaturbereich von 25 bis 300 °C untersucht.

Das DSC-Thermogramm von ANAP zeigt je nach Probenbehältnis unterschiedliche Zersetzungspunkte. Bei Verwendung eines Probengefäßes mit durchbohrtem Deckel wurde die Zersetzung oberhalb 160 °C und bei Verwendung eines geschlossenen Probengefäßes bei einer Temperatur von 180 °C beobachtet.

DANP zeigt bei Temperaturen oberhalb 150 °C beginnende exotherme Zersetzung ( $\Delta_{zers}H^\circ = -445.5$  kJ/mol).

Die thermische Zersetzung von DATH wurde bereits untersucht.<sup>[14]</sup> Es wurde gefunden, dass zuerst die Zersetzung der Azid-Gruppe und dann die Depolymerisation des C-N-Gerüsts eintritt. Die Aktivierungsenthalpie  $\Delta_{zers}H^*$  wurde zu 167–176 kJ/mol bestimmt und ist für die Zersetzung von Azid-Gruppen charakteristisch. In DSC-Messungen zeigte sich das Schmelzen der Verbindung als endothermes Signal bei 137 °C ( $\Delta_m H^\circ = 35.5$  kJ/mol) und die Zersetzung als exothermes Signal bei Temperaturen oberhalb 160 °C ( $\Delta_{zers}H^\circ = -624.3$  kJ/mol). Aufgrund des geringen Temperaturunterschieds zwischen Schmelzen und eintretender Zersetzung scheint eine Verarbeitung von DATH in Schmelzgußverfahren nicht ratsam.

Damit liegt auch der Zersetzungspunkt aller drei Verbindungen im Bereich von 150–160 °C, die strukturellen Unterschiede der Verbindungen sind somit anscheinend nicht bedeutend genug, um die thermische Belastbarkeit der Explosivstoffe signifikant zu beeinflussen. Unter der Annahme, dass die Zersetzung der Azid-Funktionalität als erster Schritt der Zersetzung exotherm mit einer Aktivierungsenthalpie von 167–176 kJ/mol<sup>[14]</sup> abläuft und die Zersetzungsenthalpie dabei die Aktivierungsenthalpie der Fragmentierungsreaktion des C-N-Gerüsts überschreitet, werden diese Befunde verständlich.

### 5.3. Explosionsfähige Zubereitungen mit ANAP

Um zu untersuchen, inwiefern die aus der Empfindlichkeit resultierende Gefährlichkeit von ANAP durch Beimischungen explosionsfähiger Komponenten gesenkt werden kann, ohne die Effektivität der explosiven Zubereitung gegenüber ihrer Komponenten zu senken, wurden Mischungen von ANAP mit Tetranitromethan (TNM,  $\Omega = +49.0$  %) und Nitrocellulose (NC,  $\Omega = -30.7$  %) bereitet.

Für binäre Mischungen von ANAP in Tetranitromethan wurden die Detonationsparameter mit Hilfe des EXPL05-Computerprogrammes<sup>[24]</sup> berechnet (Tabelle 10) und ihre Empfindlichkeit untersucht (Tabelle 10)\*. Dabei zeigte sich ANAP sowohl in TNM als auch in NC sehr gut löslich. Bei Mischung mit TNM wurde eine klare Lösung erhalten, aus welcher bei Raumtemperatur jedoch TNM verdampfte. Die Empfindlichkeitsuntersuchungen dieser Mischung erfolgten dabei an bei –32 °C vorgekühlten Apparaturen (Stahlring und -zylinder des BAM-Fallhammers und Porzellanplatte und -stift des BAM-Reibeapparates). Bei Mischungen von ANAP mit NC wurde ein schneid-, feil- und spanbarer Lack erhalten,

\*Berechnungen der Detonationsparameter siehe Kapitel „Hintergrund“.

indem ANAP zu einer Lösung von NC in Aceton gegeben wurde und das Lösemittel entfernt wurde.

**Tabelle 10.** Berechnungen zu Mischungen von ANAP mit Nitrocellulose (NC)

$x_{\text{ANAP}}$	$x_{\text{NC}}$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
1	0	1.4930	-54.9	-6088	4092	238	8033
0.90	0.10	1.5097	-52.5	-5989	4100	234	7889
0.80	0.20	1.5264	-50.1	-5861	4068	230	7794
0.70	0.30	1.5431	-47.7	-5717	4058	236	7844
0.60	0.40	1.5598	-45.2	-5574	4009	236	7837
0.50	0.50	1.5765	-42.8	-5438	3927	229	7755
0.40	0.60	1.5932	-40.4	-5319	3883	229	7729
0.30	0.70	1.6099	-38.0	-5210	3842	228	7700
0.20	0.80	1.6266	-35.5	-5108	3803	227	7662
0.10	0.90	1.6433	-33.1	-5020	3801	233	7687
0	1	1.6600	-30.7	-4929	3765	231	7642

$\rho_{\text{ANAP}} = 1.493 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{NC}} = 1.66 \text{ g/cm}^3$  (zu 30 % nitriert).

**Tabelle 11.** Mischungen von ANAP mit Nitrocellulose (NC) und Tetranitromethan (TNM)

	$E_{\text{dr}}$ (J) <sup>a</sup>	$F_r$ (N)
ANAP	0.5	120
TNM	19 <sup>[25]</sup>	
ANAP + TNM (1:1) <sup>b</sup>	0.7	128
NC	3 <sup>[25]</sup>	
ANAP + NC (1:1) <sup>b</sup>	1.5	
ANAP + NC (1:3) <sup>b</sup>	2.5	

<sup>a</sup>) Im Falle der ANAP-NC-Zubereitungen wurden ca. 1×1×0.5 mm große Stücke des trockenen Lacks untersucht;

<sup>b</sup>) Massenverhältnis.

Es zeigt sich, dass in beiden Fällen die Schlagempfindlichkeit nicht signifikant durch Beimischung eines geringer empfindlichen Explosivstoffs gesenkt werden kann.

## 6. Fazit

Die Verbindungen ANAP, DANP und DATH wurden dargestellt und vollständig charakterisiert. Die dabei erhaltenen strukturellen Daten von DATH sind genauer als die literaturbekanntesten.<sup>[14]</sup> Zudem gelang die Aufklärung der Molekülstrukturen von Bis(acetoxymethyl)nitramin (**1**), Bis(chlormethyl)nitramin (**2**) und 1,7-Dichloro-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (**4**). Dabei wurden in **2** und **4** Wechselwirkungen beobachtet, welche als C—H...Cl-Wasserstoffbrückenbindung interpretiert werden können. Die Molekülstruktur der Verbindung DANP wurde quantenchemisch berechnet.

Die Verbrennungswärmen für ANAP und DATH wurden bestimmt, die eindeutige Bestimmung der Verbrennungswärme war für DANP aus nicht erklärbaren Gründen unmöglich. Auf Grundlage quantenchemischer Berechnungen wurden die Bildungsenergien von ANAP und DANP berechnet.

Die Bildungsenergien der Verbindungen ANAP, DANP und DATH wurden genutzt, um Detonationsparameter der Verbindungen zu berechnen. Vergleich der Detonationsparameter zeigt DATH als effektivsten der drei Explosivstoffe, seine Leistung ist mit RDX vergleichbar.

Die Empfindlichkeiten der Verbindungen gegenüber Schlag und Reibung wurden bestimmt und verglichen, die Werte der Schlagempfindlichkeit unterscheiden sich dabei kaum, die Reibeempfindlichkeit von DATH ist gegenüber DANP sehr deutlich, gegenüber ANAP geringfügig gesenkt.

Auch in ihrer Empfindlichkeit gegenüber thermischer Belastung sind sich ANAP, DANP und DATH nach Ergebnissen der dynamischen Differenzkalorimetrie sehr ähnlich und zersetzen sich bei Temperaturen oberhalb 150–160 °C exotherm. Der erste Schritt der Zersetzung scheint dabei die Zersetzung der Azid-Gruppe(n) zu sein.

Die Empfindlichkeit der Verbindungen gegenüber Schlag, Reibung und thermischer Belastung sind so hoch, dass ihre praktische Anwendung als Explosivstoffe nicht ratsam erscheint.

Um explosionsfähige Zubereitungen mit geminderter Empfindlichkeit aus ANAP zu erhalten, wurde ANAP mit Nitrocellulose oder Tetranitromethan gemischt. Im Falle der Mischung mit Tetranitromethan bildete sich eine Flüssigkeit, aus der Tetranitromethan aufgrund des hohen Dampfdruckes verdampfte. Die Mischung mit Nitrocellulose erbrachte einen einfach bearbeitbaren Lack. In keinem der beiden untersuchten Fälle konnte jedoch eine signifikante Senkung der Empfindlichkeit gegenüber Schlag beobachtet werden. Somit bleibt die Herstellung gering-sensitiver Zubereitungen mit ANAP oder DANP ein Objekt zukünftiger Untersuchungen. Die Verträglichkeit von ANAP mit Nitrocellulose ist jedoch erwiesen.

## 7. Experimenteller Teil

Die Verbindungen ANAP, DANP und DATH sind explosionsgefährliche Substanzen. Ihre Synthese und Handhabung macht daher geeignete Vorkehrungen zum Schutz vor Explosionen zwingend erforderlich.

### 7.1. Acetoxymethylmethylnitramin

Nach <sup>[26]</sup> wurde zu einer eisgekühlten Lösung von Salpetersäure (100 %ig, 14 mL, 333 mmol) in Essigsäureanhydrid (44 mL, 468 mmol) binnen einer Stunde eine Lösung von 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (12.6 mL, 11.6 g, 92 mmol) in Eisessig (12.5 mL) unter innigem Rühren und Kühlung mit dem Eisbad gegeben. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung auf dem Ölbad eine Stunde lang unter Rückfluß bei 70–75 °C erwärmt. Hierbei wurden mitunter aus der Reaktionslösung braune Stickoxide freigesetzt.

Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wurde mit Wasser (50 mL) versetzt und mit Dichlormethan (8×12 mL) extrahiert. Die organischen und wässrigen Phasen wurden mit Ammoniumcarbonat versetzt, bis ein pH-Wert von etwa 6 erreicht war, dann wurden die organischen Phasen mit Wasser (50 mL) gewaschen, die wässrigen Phasen erneut mit Dichlormethan (4×12 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Trocknung über Magnesiumsulfat eingeeengt und anschließend im Vakuum destilliert.

Das Produkt wurde als vierte Fraktion (88–90 °C, 5 mbar) isoliert.

Es wurden 19.0 g (48 %) Acetoxymethylmethylnitramin als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.63 (s, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.38 (s, 3H; NCH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3H; OC(O)CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.3 (OC(O)CH<sub>3</sub>), 72.6 (CH<sub>2</sub>), 38.3 (NCH<sub>3</sub>), 20.3 (OC(O)CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -25 (NNO<sub>2</sub>), -217 (NNO<sub>2</sub>) ppm.

Raman (400 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2996 (62), 2942 (100), 1745 (37), 1437 (49), 1294 (62), 1017 (37), 863 (46), 607 (44), 376 (41), 242 (40).

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2995 w, 2956 w, 1745 s, 1537 s, 1470 m, 1429 m, 1392 m, 1368 m, 1296 s, 1199 vs, 1124 w, 1042 m, 1012 s, 951 vs, 855 m, 827 m, 768 s, 676 m, 646 w, 620 w, 600 s.  
n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.457

Elementaranalyse: Berechnet (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), gefunden (%): C 32.4, 32.7; H 5.4, 5.5; N 18.9, 18.8.

### 7.2. Chlormethylmethylnitramin

Acetoxymethylmethylnitramin (14.7 g, 99 mmol) wurde mit Eisessig (0.4 mL, 7 mmol) und konzentrierter Schwefelsäure (1 Tropfen) in Dichlormethan (20 mL) bei Raumtemperatur vorgelegt, unter innigem Rühren erfolgte binnen 90 Minuten die Zugabe von Thionylchlorid (13.7 mL, 189 mmol). Anschließend wurde die gelbe Reaktionslösung unter Rückflußkühlung eine Stunde bei 40–45 °C erwärmt. Die bei der Reaktion auftretenden Abgase wurden in Natronlauge eingeleitet.

Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wurde eingeeengt und anschließend im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne (10 cm) destilliert. Das Produkt wurde als zweite Fraktion (63–65 °C, 5 mbar) gewonnen.

Es wurden 5.7 g (46 %) Chlormethylmethylnitramin als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.62 (s, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.39 (s, 3H; CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 60.2 (CH<sub>2</sub>), 37.3 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -27 (NNO<sub>2</sub>), -217 (NNO<sub>2</sub>) ppm.

Raman (400 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3069 (19), 3007 (57), 2950 (43), 1558 (12), 1447 (22), 1416 (21), 1307 (51), 1286 (30), 1244 (20), 1129 (13), 1006 (14), 918 (25), 854 (100), 669 (78), 632 (35), 598 (39), 423 (24), 393 (24), 340 (16), 164 (17).

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3071 w, 1763 w, 1543 vs, 1465 m, 1445 m, 1414 m, 1305 s, 1283 m, 1248 vs, 1200 m, 1109 w, 995 s, 915 s, 852 m, 765 s, 663 s, 625 vs, 594 vs.

$n_D^{20}$  = 1.484 (Lit.: 1.4829<sup>[27]</sup>, 1.4857<sup>[28]</sup>)

Elementaranalyse: Berechnet (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), gefunden (%): C 19.3, 20.2; H 4.1, 4.1; N 22.5, 21.6.

### 7.3. Azidomethylmethylnitramin (ANAP)

Nach <sup>[4]</sup> wurde auf dem Eisbad in einem 25 mL-Rundkolben Natriumazid (0.33 g, 5 mmol) in Aceton (10 mL) suspendiert. Binnen zwanzig Minuten wurde eine Lösung von Chlormethylmethylnitramin (0.63 g, 5 mmol) in Aceton (5.00 mL) zugegeben. Die Suspension wurde auf dem Eisbad zwei Stunden lang gerührt. Nach Zugabe von Kaliumiodid (0.13 g, 750  $\mu$ mol, 15 %) wurde die Suspension weiter unter Eiskühlung zwei Stunden lang gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat nach Zugabe von Wasser (10 mL) mit Dichlormethan (2 $\times$ 10 mL) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger Kochsalzlösung (20 mL) gewaschen und nach Trocknen über Magnesiumsulfat eingeeengt.

Das resultierende gelbe Öl wurde säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Fließmittel gereinigt und ergab das reine Produkt als schwach gelbes Öl.

Es wurden 0.29 g (44 %) ANAP als schwach gelbliches Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.08 (s, 2 H; CH<sub>2</sub>), 3.36 (s, 3 H; CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 66.1 (CH<sub>2</sub>), 37.9 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -29 (NNO<sub>2</sub>), -136 (N <sub>$\beta$</sub> ), -162 (N <sub>$\gamma$</sub> ), -207 (NNO<sub>2</sub>), -307 (N <sub>$\alpha$</sub> ) ppm.

Raman (400 mW):  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>) = 2976 (73), 2114 (23), 1537 (19), 1426 (35), 1377 (23), 1290 (37), 1230 (35), 978 (20), 891 (52), 850 (100), 608 (34), 429 (35), 227 (54).

IR:  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>) = 3329 w, 3032 w, 2952 w, 2390 w, 2100 s (v<sub>as</sub>N<sub>3</sub>), 1764 w, 1525 s, 1468 m, 1453 m, 1422 m, 1374 w, 1289 s (v<sub>sym</sub>N<sub>3</sub>), 1218 vs, 1168 m, 1118 m, 1013 s, 970 m, 885 s, 848 m, 766 s.

$E_{dr}$  = 0.75 J (Lit.: 0.5 J<sup>[29]</sup>),  $F_T$  < 120 N (Lit.: 120 N<sup>[29]</sup>)

Elementaranalyse: Berechnet (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>), gefunden (%): C 18.3, 18.6; H 3.8, 3.8; N 53.4, 53.2.

$R_f$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 0.60

$n_D^{20}$  = 1.492

### 7.4. Bis(acetoxymethyl)nitramin (1) und 1,7-Diacetoxy-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (3)

Nach <sup>[5]</sup> wurde auf dem Eisbad in einem 250 mL-Rundkolben Salpetersäure (100%ig, 22 mL, 524 mmol) in Essigsäureanhydrid (57 mL, 607 mmol) binnen 20 Minuten vorgelegt. Binnen 30 Minuten wurde Hexamethylentetramin (14.0 g, 100 mmol) als Lösung in Eisessig (27 mL) unter innigem Rühren der eisgekühlten Lösung über einen aufgesetzten Tropftrichter zugegeben.

Das Eisbad wurde entfernt und die Reaktionslösung 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, schon nach der Zugabe des Hexamethylentetramins war die Bildung eines farblosen Feststoffs in Gestalt einer plötzlichen Trübung der Reaktionslösung erkennbar.

Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert und aus Eisessig (50 mL) umkristallisiert.

Es wurden 17.5 g (49 %) **3** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 5.87 (s, 2 H; NCH<sub>2</sub>N), 5.85 (s, 2 H; NCH<sub>2</sub>O), 2.13 (s, 6 H; OC(O)CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 170.7 (OC(O)CH<sub>3</sub>), 72.3 (NCH<sub>2</sub>N), 71.7 (NCH<sub>2</sub>O), 20.6 (OC(O)CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{14}\text{N}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = -36$  ( $\text{OCH}_2\text{NNO}_2$ ),  $-37$  ( $\text{NCH}_2\text{NNO}_2$ ) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3038 (63), 2949 (94), 1744 (37), 1590 (23), 1558 (15), 1512 (10), 1461 (40), 1416 (32), 1398 (35), 1358 (30), 1326 (29), 1303 (100), 1274 (42), 1216 (23), 1106 (11), 1021 (33), 994 (41), 962 (24), 942 (21), 884 (41), 852 (69), 724 (17), 645 (28), 627 (33), 595 (16), 497 (14), 463 (14), 426 (18), 349 (17), 253 (29), 196 (23), 167 (23).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3038 w, 1745 vs, 1549 s, 1450 m, 1416 m, 1383 w, 1366 s, 1282 vs, 1260 m, 1215 s, 1180 vs, 1132 s, 1015 s, 984 m, 958 s, 931 s, 857 m, 766 m, 760 m, 722 w, 641 w, 618 m, 597 m.

$F_p = 145.8\text{--}146.1$  °C

Elementaranalyse: Berechnet ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_{10}$ ), gefunden (%): C 27.1, 26.1; H 4.0, 4.0; N 23.7; 23.6.

Das Filtrat der Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan (25 mL) verdünnt und mit Wasser (50 mL), wässriger Natronlauge (0.40 M, 25 mL) und wiederum Wasser (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde nach Trocknen über Magnesiumsulfat eingeeengt, die erhaltene hellgelbe Lösung wurde im Vakuum destilliert.

Es wurde eine Fraktion eines schwach gelben Öls als Hauptlauf der Destillation gewonnen (103–105 °C,  $10^{-1}$  mbar), welches beim Stehen bei Raumtemperatur in Form monokliner prächtiger Kristalle kristallisierte.

Es wurden 6.3 g (8 %) **1** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 5.78$  (s, 4 H;  $\text{CH}_2$ ), 2.10 (s, 6 H;  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 170.3$  ( $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ), 71.7 ( $\text{CH}_2$ ), 20.6 ( $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = -41.2$  (quint.,  $^3J_{\text{NH}} = 3.3$  Hz;  $\text{NNO}_2$ ),  $-190.8$  ( $\text{NNO}_2$ ) ppm.

$^{14}\text{N}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -31$  ( $\text{NNO}_2$ ),  $-271$  ( $\text{NNO}_2$ ) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3294 (52), 3014 (83), 2946 (100), 2591 (50), 1934 (50), 1748 (49), 1423 (61), 1300 (77), 996 (50), 881 (72), 832 (94), 654 (64), 437 (52), 240 (52).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3062 w, 1743 vs, 1653 w, 1564 m, 1464 m, 1427 m, 1399 m, 1382 m, 1366 m, 1300 s, 1255 m, 1224 s, 1210 s, 1197 s, 1183 s, 1020 s, 996 s, 962 s, 943 vs, 880 m, 826 s, 767 s, 711 s, 652 m, 630 m, 598 m.

$F_p = 29.4\text{--}29.6$  °C,  $K_p = 103\text{--}105$  °C/  $10^{-1}$  mbar

Elementaranalyse: Berechnet ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ ), gefunden (%): C 35.0, 34.4; H 4.9, 4.8; N 13.6, 18.8.

## 7.5. Bis(chlormethyl)nitramin (**2**)

Nach <sup>[5]</sup> wurde in einem 50 mL-Schlenkkolben **1** (5.2 g, 25 mmol) in 1,4-Dioxan (40 mL) gelöst. Unter Eiskühlung wurde Chlorwasserstoffgas über einen Zeitraum von 45 Minuten durch die Lösung geleitet. Nach beendeter Gaseinleitung wurde die farblose Lösung bei +4 °C verwahrt. Nach 48 Stunden wurde die Lösung eingeeengt, es wurde eine Suspension eines farblosen Feststoffs in einem gelben Öl erhalten. Destillation der Suspension im Vakuum erbrachte eine Fraktion (75 °C bei 0.5 mbar) in Gestalt eines farblosen Öls, welches bei leichter Abkühlung kristallisierte.

Es wurden 2.0 g (52 %) **2** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.65$  (s, 1 H;  $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56.7$  ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{14}\text{N}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -37$  ( $\text{NNO}_2$ ) ppm.

$^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -36.7$  (quint.,  $^3J_{\text{NH}} = 3.3$  Hz;  $\text{NNO}_2$ ),  $-161.5$  ( $\text{NNO}_2$ ) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3061 (38), 3003 (73), 1450 (19), 1419 (27), 1325 (69), 1273 (37), 910 (28), 869 (57), 693 (100), 604 (27), 431 (47), 381 (30), 252 (46), 139 (19).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3063 w, 2058 w, 1566 s, 1445 m, 1416 m, 1325 m, 1263 vs, 1170 m, 1112 w, 1062 m, 942 w, 905 s, 867 w, 760 m, 672 m, 600 s, 506 m, 491 m, 456 m.

$F_p = 27\text{--}28$  °C,  $K_p = 73\text{--}55$  °C/ 0.5 mbar

Elementaranalyse: Berechnet ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ), gefunden (%): C 15.1, 15.4; H 2.5, 2.5; Cl 44.6, 43.9; N 17.6, 17.4.

## 7.6. 1,7-Dichlor-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (4)

Nach <sup>130]</sup> wurde in einem 50 mL-Schlenkrunderkolben auf dem Eisbad Chlorwasserstoffgas durch eine Lösung von **3** (1.78 g, 5 mmol) in 1,4-Dioxan (20 mL) geleitet. Nach einer halben Stunde wurde die Gaseinleitung beendet und die Lösung bei +4 °C für vier Tage verwahrt. Der gebildete farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether (10 mL) gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge konnte 1,3,5-Trinitrohexahydro-1,3,5-triazin (RDX, 0.29 g, 26 %) gewonnen werden.

Es wurden 0.59 g (38 %) **4** als farbloser Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.77 (s, 2 H; ClCH<sub>2</sub>N), 3.70 (s, 2 H; NCH<sub>2</sub>N) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 64.2 (ClCH<sub>2</sub>N), 58.4 (NCH<sub>2</sub>N) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -35 (ClCH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>), -37 (NCH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>) ppm.

Raman (200 mW): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3077 (18), 3028 (28), 2977 (69), 2888 (27), 2862 (33), 1444 (47), 1411 (26), 1353 (30), 1315 (62), 1263 (40), 1220 (19), 1125 (15), 1077 (18), 1015 (20), 949 (14), 886 (18), 858 (80), 832 (48), 673 (100), 652 (73), 631 (48), 476 (19), 429 (32), 377 (22), 260 (18), 197 (36), 152 (17).

IR: ν (cm<sup>-1</sup>) = 3077 w, 3030 w, 1982 w, 1739 w, 1580 m, 1538 m, 1463 m, 1442 s, 1411 m, 1394 w, 1359 w, 1311 w, 1260 vs, 1240 s, 1173 m, 1123 s, 1064 s, 942 vs, 909 vs, 888 w, 857 m, 768 m, 758 m, 660 s, 634 m, 600 vs, 540 m, 529 w, 510 m, 498 vs, 478 vs, 466 s.

F<sub>p</sub> = 144.2–145.4 °C (Sublimation)

Elementaranalyse: Berechnet (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>), gefunden (%): C 15.7, 15.7; H 2.6, 3.7; Cl 15.7, 16.7; N 27.4, 21.4.

## 7.6. Bis(azidomethyl)nitramin (DANP) und 1,7-Diazido-2-nitro-2-azapropan (DATH)

Eine Lösung von **3** (0.8 g, 5 mmol) bzw. **4** (0.9 g, 3 mmol) in Aceton (5 mL) wurde unter Eiskühlung zu einer Suspension von Natriumazid (1.0 g, 15 mmol) in Aceton (5 mL) gegeben. Die Suspension wurde dann 20 Stunden gerührt. Der suspendierte Feststoff wurde abfiltriert und mit Aceton (10 mL) filteriert. Das Filtrat wurde nach Zugabe von Wasser (10 mL) mit Dichlormethan (6×10 mL) extrahiert. Das organische Extrakt wurde eingengt und erbrachte das DANP-Rohprodukt als farbloses Öl bzw. 0.6 g (64%) DATH als farblosen Feststoff. Das DANP-Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgetrennt und erbrachte 0.3 g (33%) DANP als farbloses Öl. DATH wurde aus Chloroform umkristallisiert, um Einkristalle zur Kristallstrukturanalyse zu erhalten.

### 7.6.1. Bis(azidomethyl)nitramin (DANP)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 5.10 (s; CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 65.1 (CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>15</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = -33.5 (t, <sup>3</sup>J<sub>NH</sub> = 3.2 Hz; NNO<sub>2</sub>), -136.4 (t, <sup>3</sup>J<sub>NH</sub> = 4.8 Hz; N<sub>β</sub>), -160.4 (N<sub>γ</sub>), -190.5 (m; NNO<sub>2</sub>), -305.0 (m; N<sub>α</sub>) ppm.

Raman (400 mW): ν (cm<sup>-1</sup>) = 2986 (90), 2738 (16), 2108 (35), 1870 (19), 1557 (26), 1459 (39), 1432 (42), 1394 (48), 1284 (42), 1242 (74), 897 (77), 856 (100), 704 (55), 417 (39), 288 (48), 210 (94).

IR: ν (cm<sup>-1</sup>) = 2096 s, 1752 w, 1545 s, 1456 m, 1431 m, 1395 w, 1366 w, 1333 m, 1283 s, 1221 s, 1182 s, 1126 s, 988 m, 952 m, 888 s, 854 m, 764 m.

F<sub>p</sub>: ca. -57 °C (Aritmetisches Mittel aus 7 Messungen auf dem Trockeneis/Ethanol-Kältebad).

T<sub>zers</sub> > 150 °C.

Massenspektrum (DCI+, CH<sub>4</sub>) m/z (rel. Int.): 173.20 (2) [M+H], 130.13 (44) [M-N<sub>3</sub>], 75.11 (45) [CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>].

K<sub>ow</sub> = 7

### 7.6.2. 1,7-Diazido-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptan (DATH)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 5.74 (s, 2 H; N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 5.33 (s, 2 H; N(NO<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>N(NO<sub>2</sub>)) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>) δ: 68.0 (N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 66.8 (N(NO<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>N(NO<sub>2</sub>)) ppm.

$^{14}\text{N}$ -NMR (Aceton- $\text{D}_6$ )  $\delta$ : -32 ( $\text{ClCH}_2\text{NNO}_2$ ), -34 ( $\text{NCH}_2\text{NNO}_2$ ), -136 ( $\text{N}_\beta$ ), -163 ( $\text{N}_\gamma$ ), -308 ( $\text{N}_\alpha$ ) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3059 (19), 3033 (20), 2994 (43), 1458 (22), 1419 (11), 1396 (12), 1383 (16), 1353 (14), 1305 (20), 1278 (17), 1219 (15), 888 (24), 860 (100), 641 (22), 475 (14), 266 (13), 202 (18), 177 (15).

IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3058 w, 3030 w, 3001 w, 2131 s, 2086 s, 1553 s, 1519 s, 1444 s, 1419 s, 1384 w, 1348 w, 1316 m, 1272 s, 1257 s, 1231 s, 1179 m, 1152 s, 1108 s, 1089 s, 979 m, 936 s, 887 s, 869 m, 857 m, 764 s, 703 m.

Elementaranalyse: Berechnet ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_6$ ), gefunden (%): C 15.0, 15.0; H 2.5, 2.6; N 52.5, 52.2.

$F_p$ : 137–140 °C (Sublimation)

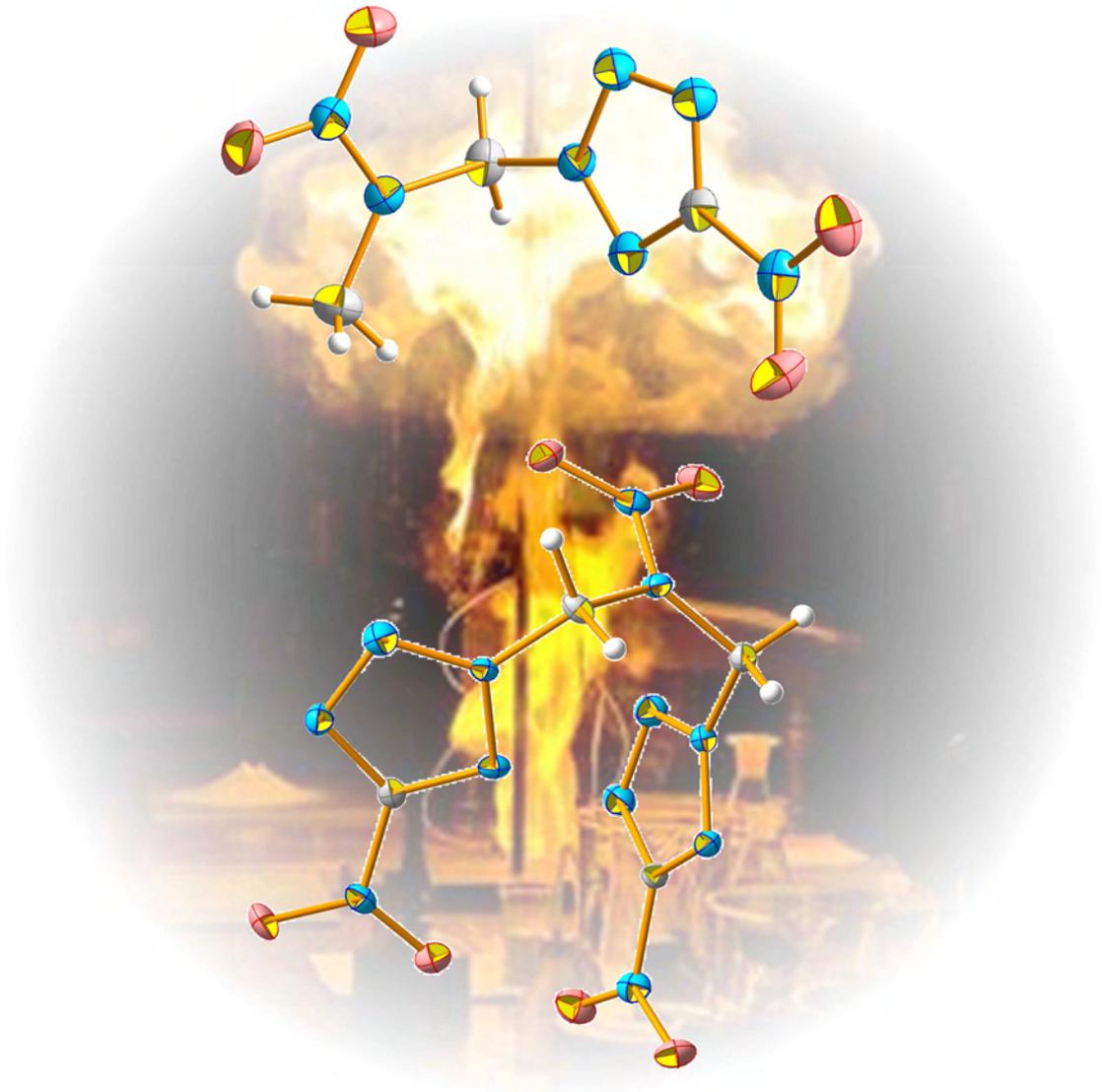
$K_{ow} = 177$

$\Delta_f H_{298}^\circ = 654$  kJ/mol

## 8. Literatur

- [1] T. M. Klapötke, B. Krumm, F. X. Steemann, *Propell., Explos., Pyrot.* **2009**, *34*, 13-23.
- [2] T. M. Klapötke, F. X. Steemann, M. Sucasca, *Propell., Explos., Pyrot.* **2008**, *33*, 213-218.
- [3] B. Unterhalt, F. Leiblein, *Arch. Pharm.* **1979**, *312*, 159-164.
- [4] R. Boese, T. M. Klapötke, P. Mayer, V. Verma, *Propell., Explos., Pyrot.* **2006**, *31*, 263-268.
- [5] J. E. Flanagan, M. B. Frankel (Rockwell International Corp.), US, US 4 085 123, **1978**.
- [6] E. F. Witucki, M. B. Frankel, *J. Chem. Eng. Data* **1979**, *24*, 247-249.
- [7] B. Miehlisch, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
- [8] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- [9] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796-6806.
- [10] K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7410-7415.
- [11] A. K. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning, Jr., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *388*, 339-349.
- [12] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358-1371.
- [13] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [14] Y. Oyumi, A. L. Rheingold, T. B. Brill, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 920-925.
- [15] R. L. Simmons, in *27th Int. Ann. Conf. of ICT*, **1996**, Karlsruhe, DE, 25-28. jun, 22/21-22/16.
- [16] R. L. Simmons, in *30th Int. Ann. Conf. of ICT*, **1999**, Karlsruhe, DE, 29. jun - 2. jul, 3/1-3/13.
- [17] R. L. Simmons, C. M. Walsh, in *33th Int. Ann. Conf. of ICT*, **2002**, Karlsruhe, DE, 25-28. jun, 46/41-46/48.
- [18] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618-622.
- [19] T. M. Klapötke, A. Schulz, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [20] M. S. Westwell, M. S. Searle, D. J. Wales, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5013-5015.
- [21] Z. Zhou, B. Chen, *Hanneng Cailiao* **1996**, *4*, 49-56.
- [22] R. L. Simmons, R. L. Young US, US 4 450 110, **1984**.
- [23] NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [24] M. Sucasca, *EXPLOS Program*, Zagreb, HR, 2005.
- [25] J. Köhler, A. Homburg, R. Meyer, *Explosivstoffe*, 10 Aufl., Wiley-VCH, **2008**.
- [26] J. Denkstein, V. Kaderabek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1960**, *25*, 2334-2340.
- [27] J. Majer, J. Denkstein, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1966**, *31*, 2547-2557.
- [28] G. A. Gareev, L. P. Kirillova, V. M. Shul'gina, S. R. Buzilova, L. P. Vologdina, L. I. Vereshchagin, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1988**, *24*.
- [29] G. Heeb, Bericht Nr. 05/50468/00001 (WIWEB), 2006.
- [30] I. N. Zyuzin, N. I. Golovina, B. S. Feodorov, G. V. Shilov, G. N. Nechiporenkow, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 761-763.

# Nitrotetrazolyl-Nitramine



*I know the human being and fish can coexist peacefully.*



George Walker BUSH  
(\* 6. Juli 1946)  
43. Präsident der Vereinigten Staaten von  
Amerika (2001–2009)



# Nitrotetrazolyl-Nitramine

Das Kapitel „Nitrotetrazolyl-Nitramine“ befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung zweier einfacher Nitramine, welche durch 5-Nitro-2*H*-tetrazol-2-yl-Substituenten weiter funktionalisiert sind.

Dabei wird zuerst auf die bereits bekannte Verbindung Methyl-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)methylnitramin (NTNAP) eingegangen und Versuche beschrieben, die die

kompatibilität der Verbindung mit Nitroguanidin und Methylammoniumnitrat prüfen sollten.

Als weiteres Nitrotetrazolyl-Nitramin wird die bislang unbekannt Verbindung Bis-((5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)methyl)nitramin (BNTNAP) vorgestellt. Auch ihre Molekülstruktur wurde aufgeklärt.

## 1. Einleitung

Die energiestisch interessante Substanzklasse der stickstoffreichen Tetrazol-Verbindungen ermöglicht insbesondere mit den Salzen des 5-Nitro-1*H*-tetrazols die Synthese weiterer interessanter energiereicher Verbindungen. Die Funktionalisierung einfacher acyclischer Nitramine war dabei insbesondere von Interesse.

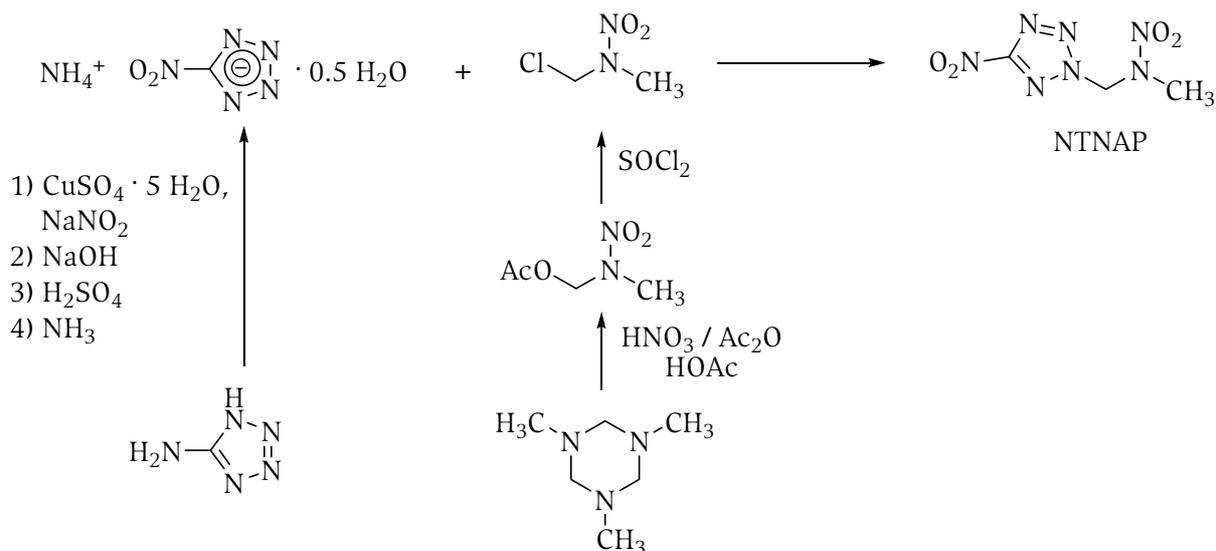
Die bekannte Verbindung Methyl-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)methylnitramin (1-(5-Nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)-2-nitro-2-azapropen, NTNAP)<sup>[1]</sup> wurde synthetisiert und hinsichtlich ihrer energetischen Eigenschaften mit Augenmerk auf die Kompatibilität mit Methylammoniumnitrat und Nitroguanidin untersucht.

Die bislang unbekannt Verbindung Bis-((5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)methyl)nitramin (BNTNAP) wurde synthetisiert und vollständig charakterisiert. Auch ihre energetischen Eigenschaften wurden untersucht.

## 2. Methyl-(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)methylnitramin (NTNAP)

### 2.1. Synthese und Charakterisierung

Die Synthese von NTNAP erfolgt durch nucleophile Substitution (Schema 1). Dazu wird Chlormethylmethylnitramin, welches einfach und in guten Ausbeuten aus 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin darzustellen ist, mit Ammonium-5-nitrotetrazolat-Hemihydrat umgesetzt. Eine Verwendung des teureren Silbersalzes wie in <sup>[1]</sup> beschrieben ist nicht zwingend notwendig.



**Schema 1.** Synthese von NTNAP

#### 2.1.1. Kernresonanzspektroskopie

Die Resonanz der Wasserstoffkerne der Methylen-Einheit von NTNAP erscheint bei 6.89 ppm ( $\text{DMSO}-d_6$ ), die Wasserstoffkerne der Methylgruppe zeigen sich in einer Resonanz bei 3.60 ppm. Die Resonanzen der zugehörigen Kohlenstoffkerne sind bei 67.0 und 38.7 ppm zu beobachten, im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum zeigen sich die Resonanzen der Tetrazol-Stickstoffkerne bei -34.2, -53.9, -78.8 und -93.2 ppm. Die Resonanzen der Nitro-Stickstoffkerne erscheinen bei 6.2 ppm ( $\text{CNO}_2$ ) und bei -31.4 ppm ( $\text{NNO}_2$ ), letztere ist infolge von  $^3J_{\text{NH}}$ -Kopplungen zu einem Multiplett aufgespalten. Der Amin-Stickstoffkern wird bei -208.1 ppm gemessen.

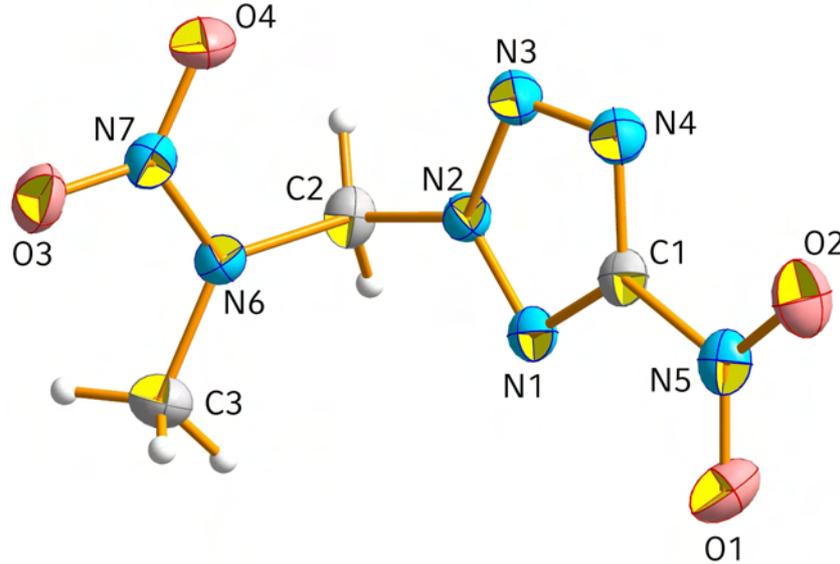
#### 2.1.2. Schwingungsspektroskopie

In Schwingungsspektren zeigt sich die Nitrofunktionalität in intensiven Banden bei  $1561 \text{ cm}^{-1}$  (IR und Raman) und im Infrarotspektrum bei  $1529 \text{ cm}^{-1}$  (asymmetrische Streck-schwingung), die Nitraminfunktionalität kann als Bande bei  $1448 \text{ cm}^{-1}$  (IR und Raman) identifiziert werden. Der Tetrazolring zeigt sich in Schwingungsspektren in Gestalt seiner Deformations-schwingungen als Banden im Bereich von  $1072$  bis  $943 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.2. Strukturelle Eigenschaften

Die molekulare Struktur von NTNAP ist bereits bekannt.<sup>[1]</sup> Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die

asymmetrische Einheit wird von einem Molekül NTNAP gebildet (Abbildung 1), die Dichte der Verbindung beträgt  $1.735 \text{ g/cm}^3$ . Die N—N-Bindung der Nitraminfunktionalität ist  $1.356(2) \text{ \AA}$  lang und entspricht der in ANAP gemessenen.<sup>[1]</sup> Der Tetrazolring liegt in einer Ebene mit der an ihn gebundenen Nitro-Funktionalität. Ein Blick auf die Elementarzelle der Verbindung zeigt keine intra- oder intermolekularen Wechselwirkungen unter der Summe der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome.



**Abbildung 1.** Molekulare Struktur von NTNAP (nach <sup>[1]</sup>).

### 2.3. Energetische Eigenschaften

Die Schlagempfindlichkeit der kristallinen Verbindung wurde zu  $E_{dr} = 4.9 \text{ J}$  (Kristalldimensionen ca.  $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}$ ) bestimmt, bei kleineren Korngrößen und in amorphem Zustand ist aber eine höhere Empfindlichkeit beobachtet worden ( $E_{dr} = 0.75 \text{ J}^{[2]}$ ). Die Reibeempfindlichkeit der Verbindung wurde zu  $64 \text{ N} < F_r < 72 \text{ N}$  bestimmt ( $60 \text{ N}^{[2]}$ ). Damit ist NTNAP ein gegenüber Schlag sehr empfindlicher und gegenüber Reibung empfindlicher Primärexplosivstoff.

Messungen mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie erbrachten einen Schmelzpunkt von  $99.4 \text{ °C}$  ( $104 \text{ °C}^{[2]}$ ) und exotherme Zerstörung oberhalb einer Temperatur von  $168.1 \text{ °C}$  ( $192 \text{ °C}^{[2]}$ ). Die Langzeitlagerfähigkeit der Verbindung wurde mit dem RADEX-Gerät gemessen und zeigte keine exotherme Zersetzung aber eine Verfärbung der Probe ( $22\text{--}140 \text{ °C}$ ,  $4 \text{ °C/h}$ , 48 Stunden).

Die Detonationsparameter der Verbindung konnten mit Hilfe des EXPL05-Programmes<sup>[3]</sup> auf Grundlage einer Bildungsenthalpie von  $\Delta_f H^\circ = 646 \text{ kJ/mol}$  und einer Bildungsenergie von  $\Delta_f U^\circ = 3280 \text{ kJ/kg}$  (aus bombenkalorimetrischen Messungen) berechnet werden (Tabelle 1). Die Detonationsgeschwindigkeit der Verbindung ist mit der von HMX ( $9100 \text{ m/s}^{[4]}$ ) vergleichbar.

**Tabelle 1.** Berechnete Detonationsparameter von NTNAP

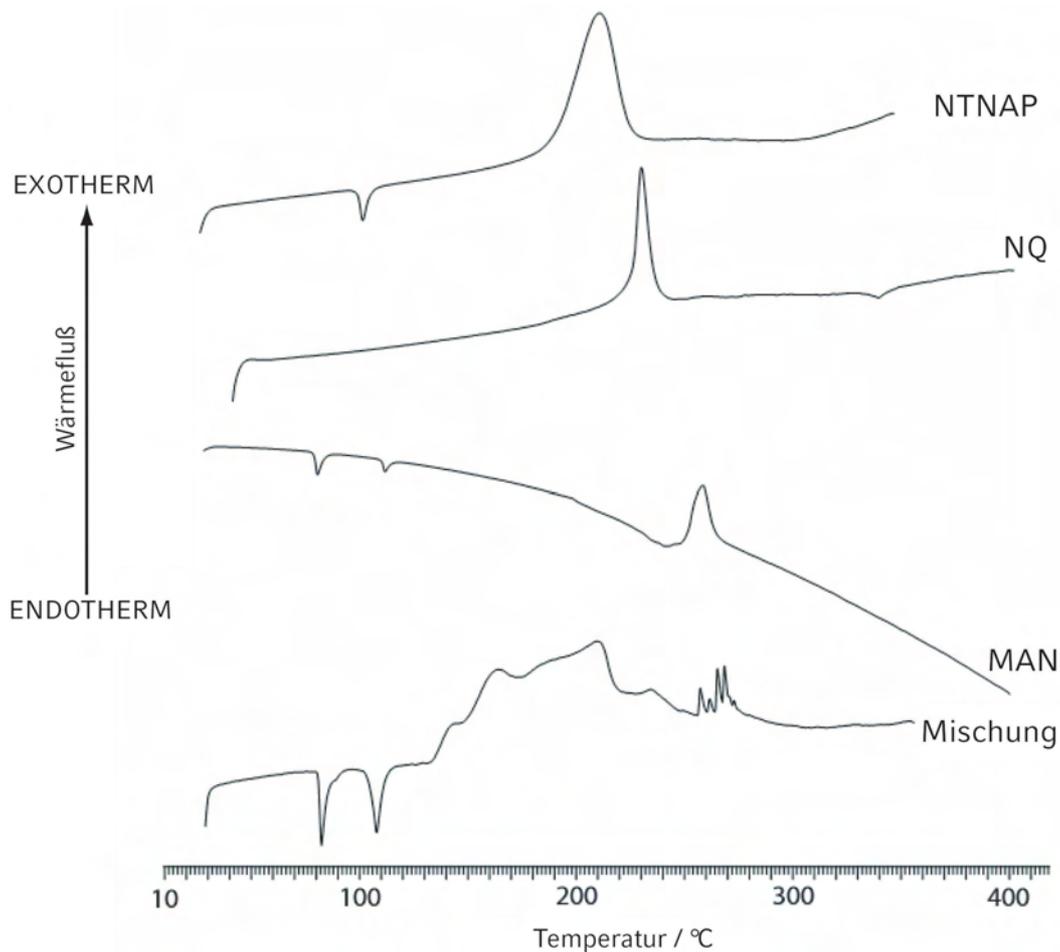
$\Delta_f U^\circ$ (kJ/kg)	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
3280	-35.5	-7363	5173	363	9149

Die Kompatibilität der Verbindung mit Nitroguanidin und Methylammoniumnitrat wurde untersucht, um eine Verwendbarkeit von NTNAP als Beimischung zu Treibladungszubereitungen zu prüfen. Es wurde eine ternäre Mischung bereit und diese mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie untersucht. Im Falle einer Kompatibilität aller drei Komponenten, sollte das Thermogramm der ternären Mischung sich als Summe der

Thermogramme der einzelnen Komponenten ergeben. Im Experiment zeigte sich exotherme Zersetzung der Zubereitung bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperaturen der einzelnen Komponenten (Abbildung 2, Tabelle 2). Damit kann eine destabilisierende Wechselwirkung zwischen den Komponenten angenommen werden, NTNAP ist somit mit mindestens einer der beiden anderen Komponenten nicht verträglich.

**Tabelle 2.** DSC-Daten (Maxima des Wärmeflusses) von NTNAP, Nitroguanidin (NQ) und Methylammoniumnitrat (MAN)

	Phasenübergang	Schmelzen	Zersetzung
NTNAP	–	105.7 °C	214.7 °C
NQ	–	–	229.5 °C
MAN	80.8 °C	111.7 °C	258.6 °C

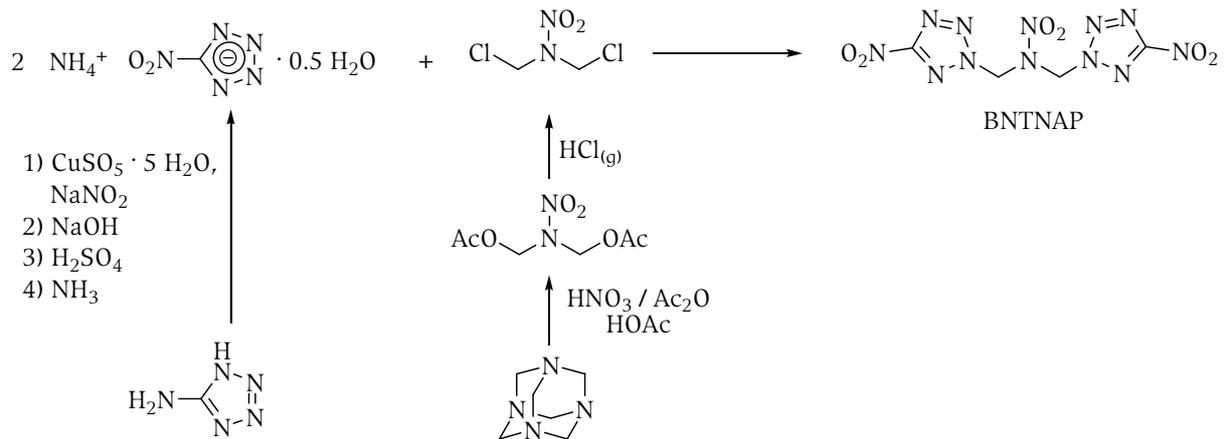


**Abbildung 2.** Thermogramm der ternären Mischung aus NTNAP mit Nitroguanidin (NQ) und Methylammoniumnitrat (MAN)

### 3. Bis-((5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)methyl)nitramin (BNTNAP)

#### 3.1. Synthese und Charakterisierung

Bis-((5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)methyl)nitramin (BNTNAP) wird analog zu NTNAP durch nucleophile Substitution an Bis(chlormethyl)nitramin erhalten (Schema 2). Dabei wird für die Substitution eine Ausbeute von 4 % erhalten, Bis(chlormethyl)nitramin bildet bei den für die Substitution notwendigen Reaktionszeiten überwiegend RDX. Eine Durchführung der Synthese in größerem Maßstab erbrachte hauptsächlich RDX.



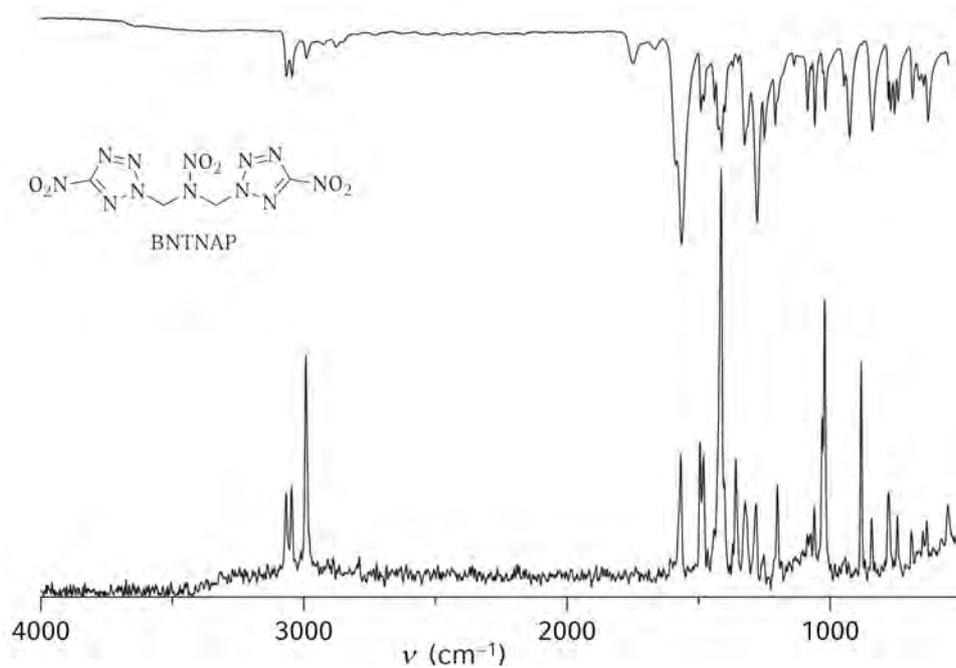
**Schema 2.** Synthese von BNTNAP

##### 3.1.1. Kernresonanzspektroskopie

Die Methylengruppe zeigt sich in Resonanzen bei 5.62 ppm ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) und 56.8 ppm. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit der Verbindung konnte der Tetrazol-Kohlenstoffkern in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nicht beobachtet werden. Im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum zeigt sich der Tetrazolring in Resonanzen bei -42, -52 und -98 ppm, die Resonanzen der Nitro-Gruppen erscheinen bei -31 ( $\text{CNO}_2$ ) und -38 ppm ( $\text{NNO}_2$ ), der Amin-Stickstoffkern ist nicht zu beobachten.

##### 3.1.2. Schwingungsspektroskopie

Die Deformationsschwingung der Methyleneinheit erscheint in drei Banden im Bereich von 3067 bis 2981  $\text{cm}^{-1}$  (IR und Raman). Die asymmetrische Streckschwingung der Nitraminfunktionalität ist als mittelstarke Bande im Infrarotspektrum bei 1438  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Die Nitrogruppe ( $\text{CNO}_2$ ) zeigt sich als starke Bande bei 1564  $\text{cm}^{-1}$ , die Deformationsschwingungen des Tetrazolringes als Banden zwischen 1084 und 1018  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 3).

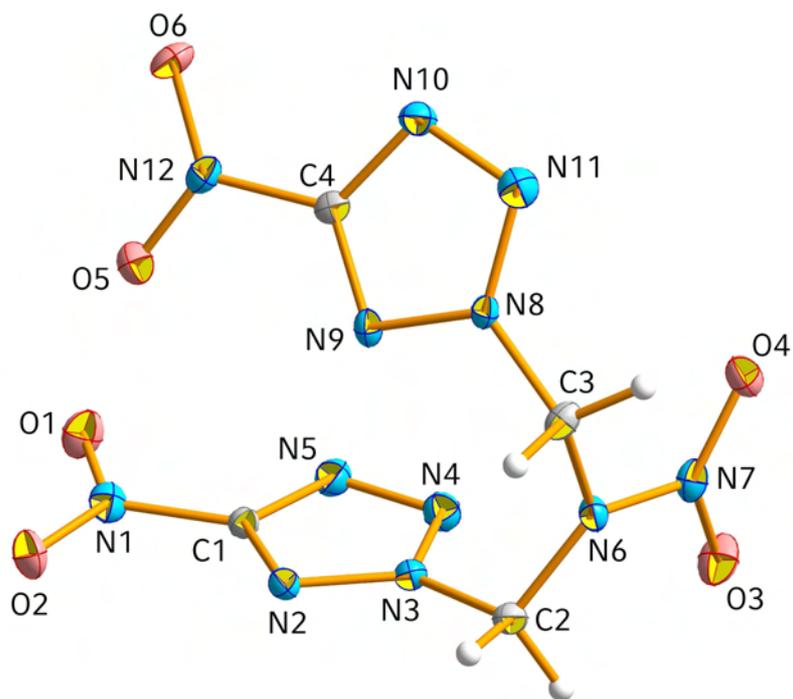


**Abbildung 3.** Schwingungsspektren von BNTNAP  
oben: IR, unten: Raman

### 3.2. Strukturelle Eigenschaften

Die Aufklärung der molekularen Struktur von BNTNAP gelang mit Hilfe der Röntgenbeugung. BNTNAP kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $Cc$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit wird von einem Molekül BNTNAP gebildet (Abbildung 4, Tabelle 3). BNTNAP weist eine vergleichsweise hohe Dichte von  $1.938 \text{ g/cm}^3$  auf.

Bindungslängen und -winkel entsprechen der Erwartung, die Tetrazolringe liegen in einer Ebene mit den an ihnen gebundenen Nitrogruppen. Die 5-Nitrotetrazol-Substituenten eines Moleküls BNTNAP sind nahezu rechtwinklig zueinander angeordnet und zeigen zu derselben Seite des dadurch U-förmigen Moleküls. Damit wird nicht die sterisch günstigere Anordnung dieser Substituenten als Enden eines nahezu linearen Moleküls eingenommen. Der Blick auf die Elementarzelle der Verbindung zeigt keine signifikanten intra- oder intermolekularen Wechselwirkungen unter der Summe der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome.



**Abbildung 4.** Molekulare Struktur von BNTNAP

Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1—N2 1.317(4); C1—N5 1.328(4); C1—N1 1.456(3); C2—N6 1.434(3); C2—N3 1.476(3); C3—N6 1.441(3); C3—N8 1.472(3); C4—N9 1.306(3); C4—N10 1.342(3); C4—N12 1.450(3); N1—O2 1.222(3); N1—O1 1.232(3); N2—N3 1.338(3); N3—N4 1.336(3); N4—N5 1.315(3); N6—N7 1.410(3); N7—O3 1.222(3); N7—O4 1.224(3); N8—N9 1.326(3); N8—N11 1.341(3); N10—N11 1.325(3); N12—O6 1.227(3); N12—O5 1.228(3); N2—C1—N5 116.6(2); N2—C1—N1 122.4(2); N5—C1—N1 121.0(2); N6—C2—N3 111.2(2); N6—C3—N8 113.6(2); N9—C4—N10 115.7(2); N9—C4—N12 120.9(2); N10—C4—N12 123.2(2); O2—N1—O1 125.7(2); O2—N1—C1 118.2(2); O1—N1—C1 116.1(2); C1—N2—N3 98.8(2); N4—N3—N2 114.1(2); N4—N3—C2 121.0(2); N2—N3—C2 124.7(2); N5—N4—N3 106.2(2); N4—N5—C1 104.3(2); N7—N6—C2 117.5(2); N7—N6—C3 117.1(2); C2—N6—C3 123.3(2); O3—N7—O4 126.6(2); O3—N7—N6 117.1(2); O4—N7—N6 116.3(2); N9—N8—N11 114.2(2); N9—N8—C3 122.2(2); N11—N8—C3 122.98(19); C4—N9—N8 100.1(2); N11—N10—C4 104.4(2); N10—N11—N8 105.58(19); O6—N12—O5 125.1(2); O6—N12—C4 117.4(2); O5—N12—C4 117.5(2).

**Tabelle 3.** Strukturdaten von BNTNAP

Summenformel	$C_4H_4N_{12}O_6$
Molmasse / g/mol	316.19
Temperatur / K	200
Kristalldimensionen / mm	0.20 × 0.08 × 0.07
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
$a / \text{Å}$	6.35902(6)
$b / \text{Å}$	18.2034(15)
$c / \text{Å}$	9.3624(7)
$\beta / ^\circ$	90.786(7)
$V / \text{Å}^3$	1083.65(16)
Z	4
$\rho_{\text{calc}} / \text{g/cm}^3$	1.9379(3)
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.177
$F(000)$	640
$\theta$ -Bereich / $^\circ$	4.0–28.9
Index-Bereiche	$-7 \leq h \leq 8$ $-22 \leq k \leq 24$ $-12 \leq l \leq 12$
Reflektionen, gemessen	1287
Reflektionen, eindeutig	930 ( $R_{\text{int}} = 0.04$ )
$R1, wR2 (2\sigma)$	0.0276 / 0.0477
$R1, wR2 (all)$	0.0470 / 0.0520
Daten/Beschränkungen/Parameter	1287 / 2 / 199
GOOF von $F^2$	0.94
Restdichten / $e/\text{Å}^3$	-0.26 / 0.20

### 3.3. Energetische Eigenschaften

Aufgrund der geringen Ausbeute bei der Synthese der Verbindung konnte die Empfindlichkeit von BNTNAP gegenüber Schlag und Reibung nicht bestimmt werden.

Untersuchungen mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie zeigten exotherme Zersetzung bei Temperaturen oberhalb 188 °C.

Die quantenchemische Berechnung der Bildungsenthalpie der Verbindung auf CBS-4M-Niveau<sup>[5, 6]</sup> erbrachte  $\Delta_f H^\circ = 669.22 \text{ kJ/mol}$  und für die Bildungsenergie  $\Delta_f U^\circ = 2203 \text{ kJ/kg}$ , womit die Detonationsparameter der Verbindung mit dem EXPLO5-Programm<sup>[3]</sup> berechnet werden konnten (Tabelle 4).

**Tabelle 4.** Berechnete Detonationsparameter von BNTNAP

$\Delta_f U^\circ$ (kJ/kg)	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
2203	-20.2	-6104	4754	397	9327

Die berechneten Detonationsparameter zeigen zwar eine durchaus hohe Detonationsgeschwindigkeit im Bereich der von Hexanitrohexaazaisowurzitan (HNIW, CL-20,  $D = 9400 \text{ m/s}$ <sup>[4]</sup>), die geringen Ausbeuten bei der Synthese insbesondere bei größeren Ansätzen sprechen allerdings gegen eine praktische Verwendung des Explosivstoffs.

#### 4. Fazit

Mit den Verbindungen Methyl-(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)methylnitramin (NTNAP) und Bis-((5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)methyl)nitramin (BNTNAP) wurden zwei energetische Nitrotetrazolyl-Nitramine vorgestellt.

Die energetischen Eigenschaften der Verbindungen wurden mit Hilfe des EXPLO5-Computerprogrammes aus experimentellen (NTNAP) und theoretisch berechneten (BNTNAP) Werten der Bildungsenergie auf Basis der Kristalldichten der Verbindungen untersucht. BNTNAP wies eine um 23 kJ/mol höhere Bildungsenthalpie als NTNAP auf, die Detonationsgeschwindigkeit von NTNAP wurde zu 9149 m/s und damit um 178 m/s geringer als bei BNTNAP erhalten. Auch im Hinblick auf Detonationsdruck und -temperatur ist BNTNAP mit der positiveren Sauerstoffbilanz beider Verbindungen NTNAP vorzuziehen. Die Verbindung NTNAP zeigte sich als inkompatibel mit Methylammoniumnitrat und Nitroguanidin. Dies widerspricht der Anwendung von NTNAP als energetische Beimischung in Treibladungen, für eine praktische Anwendung als Explosivstoff ist die Verbindung zu schlagempfindlich.

Die Verbindung BNTNAP ist zwar hinsichtlich ihrer Detonationsparameter interessant, allerdings bedarf ihre Synthese zuerst gründlicher Optimierung, bevor über eine praktische Verwendung als Explosivstoff oder energetische Komponente explosiver Zubereitungen nachgedacht werden kann. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute an BNTNAP und der Konkurrenzreaktion zur Bildung von RDX genügte die erhaltene Menge an BNTNAP nicht für eine seriöse Bestimmung der Schlag- und Reibeempfindlichkeit der Verbindung.

## 5. Experimenteller Teil

Die Verbindungen NTNAP und BNTNAP sind als empfindliche Primärexplosivstoffe zu klassifizieren und unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen darzustellen und handzuhaben.

### 5.1. Synthese von Methyl-(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)methylnitramin (NTNAP)

Bei Raumtemperatur wurde Ammonium-5-nitrotetrazolat-Hemihydrat (0.14 g, 1.00 mmol) als Suspension in Aceton (4 mL) in einem 25 mL-Rundkolben vorgelegt. Durch ein aufgesetztes Septum wurde mit einer Einwegspritze eine Lösung von Chlormethylmethylnitramin (0.13 g, 1.00 mmol) in Aceton (3 mL) binnen 15 Minuten zugegeben.

Die Suspension wurde über vier Stunden innig bei Raumtemperatur gerührt. Der suspendierte farblose Feststoff wurde abfiltriert und der Filtrerrückstand mit Dichlormethan (20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser (10 mL) versetzt und mit Dichlormethan (8/10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Kochsalzlösung (10 mL) gewaschen und nach Trocknen über Magnesiumsulfat bis auf wenige Milliliter eingeeengt. Die so erhaltene Lösung wurde mit Methanol (5 Tropfen) versehen und in einem offenen Gefäß belassen.

Das Produkt kristallisierte in prächtigen farblosen Kristallen, welche mit Chloroform gewaschen wurden. Es wurden 0.13 g (62 %) NTNAP als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.89 (s, 2 H;  $\text{CH}_2$ ), 3.60 (s, 3 H;  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 67.0 ( $\text{CH}_2$ ), 38.7 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.2 (s,  $\text{CNO}_2$ ), -31.4 (m,  $\text{NNO}_2$ ), -34.2/-53.9/-78.8/-93.2 (s, Tetrazol), -208.1 (s,  $\text{NNO}_2$ ) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2986 (41), 2955 (26), 1777 (18), 1563 (31), 1488 (62), 1443 (27), 1417 (100), 1347 (24), 1318 (27), 1272 (31), 1212 (30), 1116 (14), 1072 (19), 1035 (42), 943 (24), 859 (76), 776 (26), 606 (19).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3054 w, 2957 w, 2922 w, 2853 w, 1721 w, 1561 s, 1529 s, 1484 m, 1448 m, 1410 s, 1378 m, 1332 m, 1318 s, 1297 s, 1268 vs, 1247 vs, 1208 m, 1108 m, 1071 m, 1034 m, 1012 s, 944 m, 837 s, 764 s, 692 m, 663 m, 644 vs, 606 vs, 565 w, 556 w.

$F_p$ : 99.4 °C (nach DSC), Zersetzungspunkt: 168.1 °C (nach DSC)

Elementaranalyse: Berechnet ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_4$ ), gefunden (%): C 17.7, 19.1; H 2.5, 2.8; N 48.3, 46.8.

### 5.2. Synthese von Bis-((5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)-methyl)nitramin (BNTNAP)

Ammonium-5-nitrotetrazolat-Hemihydrat (2.9 g, 20 mmol) wurde auf dem Eisbad in Aceton (20 mL) suspendiert. Eine Lösung von Bis(chlormethyl)nitramin (0.79 g, 5.0 mmol) in Aceton (20 mL) wurde binnen 20 Minuten zugegeben, das Eisbad wurde entfernt und die Suspension bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Nach Zugabe von Wasser (1 mL) wurde die Suspension bei 4 °C gekühlt.

Nach 14 Tagen wurde die Suspension filtriert und der Rückstand mit Aceton (25 mL) gewaschen. Eineingen des Filtrats erbrachte einen schwach gelblichen Feststoff, welcher mit Wasser (15 mL) und Dichlormethan (70 mL) gewaschen wurde. Das Dichlormethan-Eluat wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan) aufgetrennt und erbrachte 69 mg (4 %) BNTNAP als farblose Kristalle ( $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.06$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.62 ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 56.8 ppm.

$^{14}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -31 ( $\text{CNO}_2$ ), -38 ( $\text{NNO}_2$ ), -42/-52/-98 (Tetrazol) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3067 (24), 3047 (25), 2981 (16), 1567 (33), 1494 (36), 1481 (33), 1414 (100), 1358 (32), 1322 (22), 1282 (21), 1200 (26), 1060 (21), 1030 (42), 1020

(69), 881 (55), 842 (18), 777 (24), 744 (19), 690 (15), 632 (18), 552 (21), 452 (25), 377 (42), 308 (17), 232 (22), 188 (26).

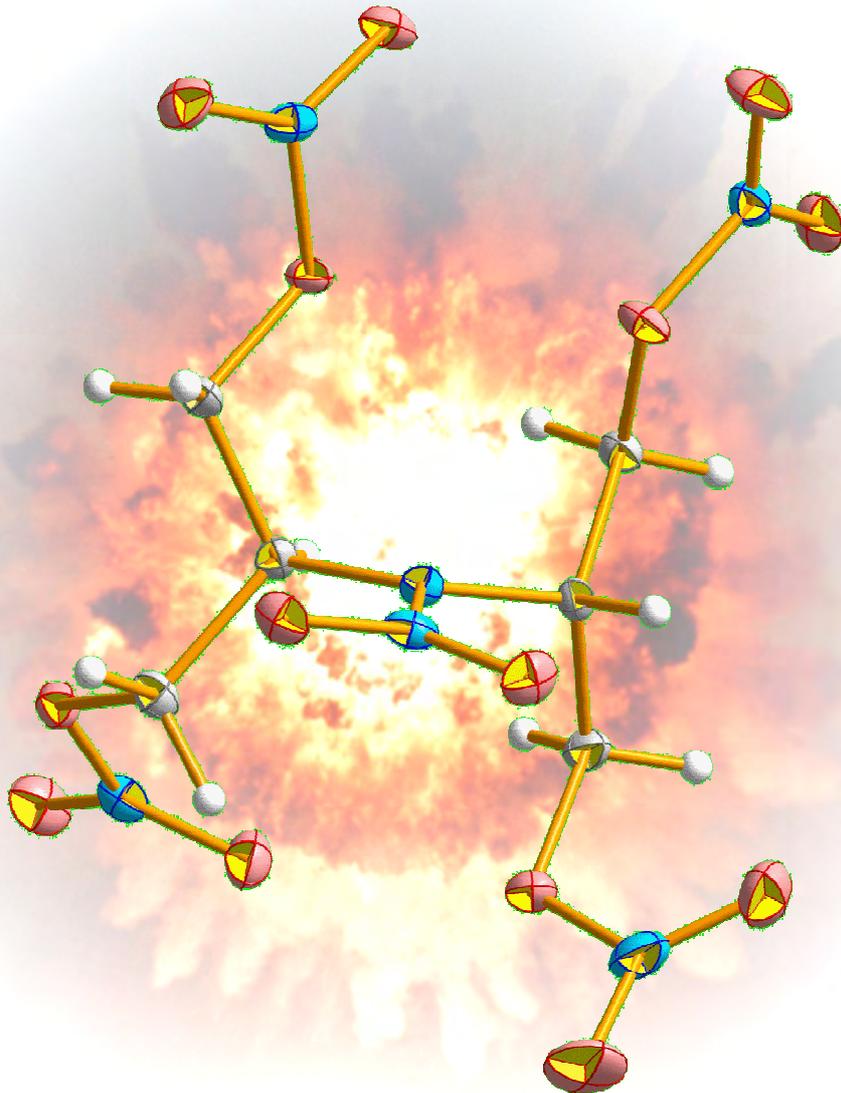
IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3065 w, 3044 w, 2992 w, 1750 w, 1589 s, 1564 vs, 1492 m, 1478 m, 1438 m, 1412 s, 1369 w, 1325 s, 1276 vs, 1249 s, 1208 m, 1137 w, 1084 m, 1058 s, 1018 m, 948 w, 924 s, 838 s, 778 m, 770 m, 755 m, 741 m, 689 m.

Zersetzungspunkt: 188 °C (nach DSC)

## 6. Literatur

- [1] R. Boese, T. M. Klapötke, P. Mayer, V. Verma, *Propell., Explos., Pyrot.* **2006**, *31*, 263-268.
- [2] G. Heeb, Bericht Nr. 07/78753/00001 (WIWEB), 2007.
- [3] M. Sucasca, *EXPLO5 Program*, Zagreb, HR, 2005.
- [4] P. W. Cooper, *Explosive Engineering*, Wiley-VCH, **1976**.
- [5] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532-6542.
- [6] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598-2619.

# Nitro- und Nitratofunktionalisierte Nitramine



**There are two kinds of people, those who do the work and those who take the credit.**

**Try to be in the first group; there is less competition there.**

Indira Priyadarshini GANDHI  
(\* 19. November 1917, † 31. Oktober 1984)  
Premierministerin Indiens



# Nitro- und Nitrato-funktionalisierte Nitramine

Das Kapitel „Nitro- und Nitrato-funktionalisierte Nitramine“ befasst sich mit der Kombination der Nitramino-Funktionalität mit der Nitro-Funktionalität des 2,2,2-Trinitroethyl-Substituenten und mit Salpetersäure-Estern. Die im Rahmen dieser Untersuchungen erhaltenen Verbindungen wurden strukturell und spektros-

kopisch charakterisiert. Im Falle des Nitratoalkyl-Nitramins wurde versucht, die hohe Empfindlichkeit der Verbindung in Zubereitungen mit anderen energetischen Komponenten zu senken. Diese Arbeit wurde bereits in Teilen veröffentlicht.<sup>[1]</sup>

## 1. Methyl-2,2,2-trinitroethylnitramin

*Herrn Gunnar SPIEB ist an dieser Stelle für die Synthese des Ausgangsmaterials Tetranitromethan gedankt. Ebenso wird die unverzichtbare Hilfe von Herrn Dr. rer. nat. Matthias SCHERR bei der Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur dankbar anerkannt.*

### 1.1. Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen neuartiger energetischer Nitramine zur Verwendung als Explosivstoffe wurde geklärt, in wie weit die Nitramin-Funktionalität mit anderen vorzugsweise energetischen Funktionalitäten verträglich ist. Zudem wurde das Ziel verfolgt, eine Verbindung darzustellen, deren Sauerstoffbilanz nach Möglichkeit positiv oder zumindest nahezu ausgewogen sein sollte.

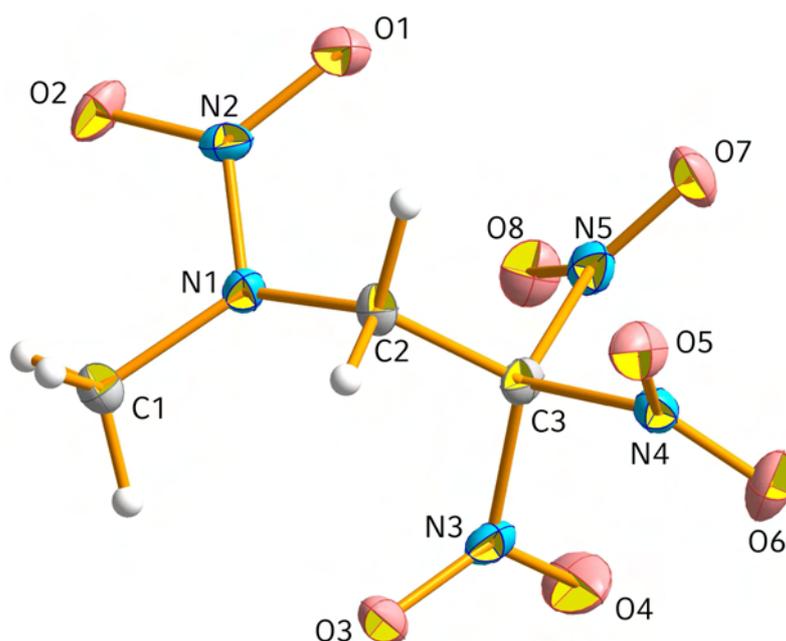
Trinitromethyl-Gruppen sind energetisch wertvolle Funktionalitäten, welche oftmals ausgewogene oder positive Sauerstoffbilanzen bedingen und daher von besonderem Interesse bei der Synthese neuartiger Explosivstoffe sind. Allerdings ist ihre thermische Stabilität auf 150 °C im festen und 100 °C im geschmolzenen Zustand begrenzt.<sup>[2]</sup> Daher sind diese Verbindungen hinsichtlich der praktischen Anwendbarkeit als Explosivstoffe nur von stark untergeordneter Bedeutung.

Nichtsdestotrotz wurde der Versuch unternommen, die Kombination der Trinitromethyl-Funktionalität mit der Nitramin-Einheit zu untersuchen.

### 1.2. Synthese und Charakterisierung

Die Synthese von Methyl-2,2,2-trinitroethylnitramin (**2**) ist bereits bekannt.<sup>[3]</sup> Dazu wird das Amin Methyl-2,2,2-trinitroethylamin (**1**) in einer MANNICH-Reaktion aus Methylamin, Formaldehyd und Nitroform hergestellt und dann in einem darauf folgenden Schritt zu **2**





**Abbildung 1.** Molekulare Struktur von **2**

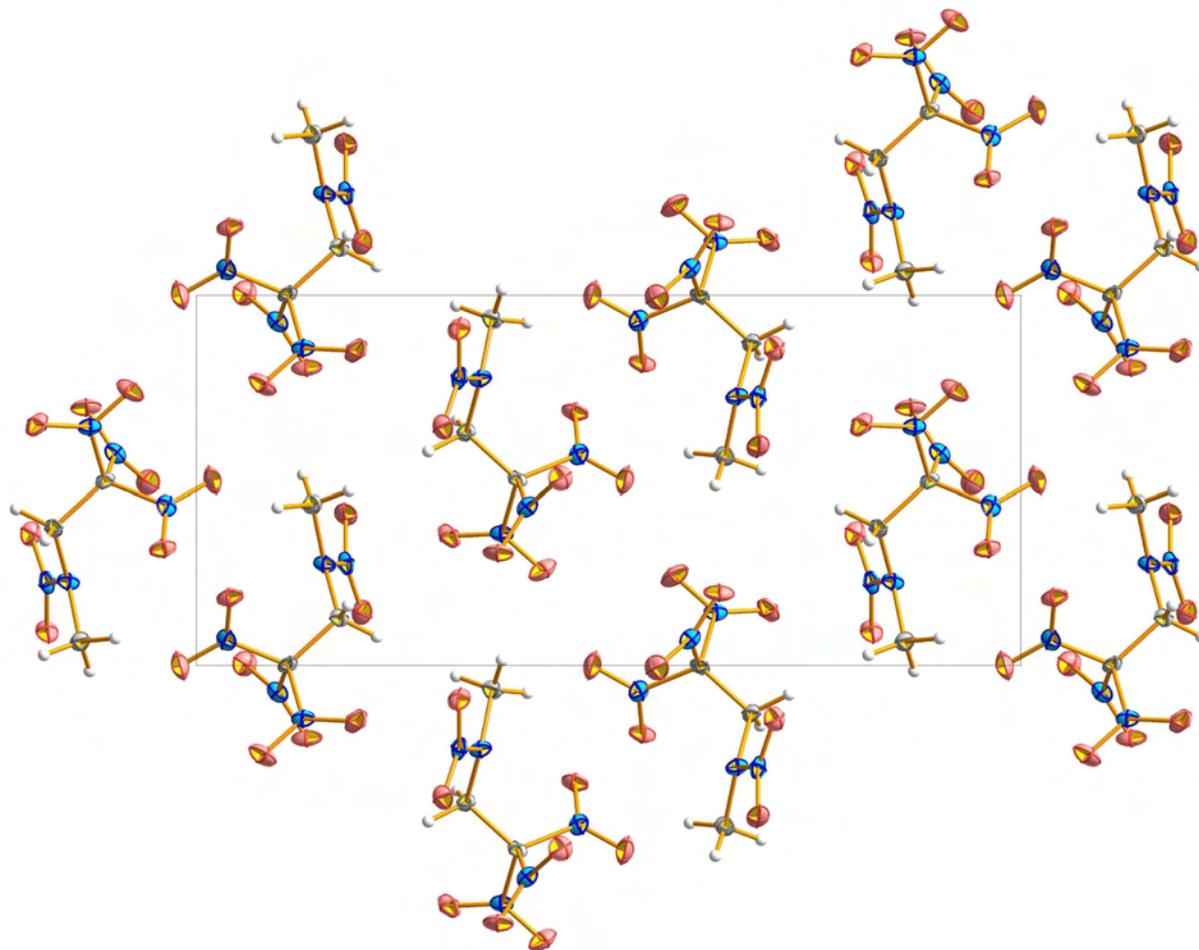
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel(°): C1—N1 1.465(5), N1—C2 1.441(5), N1—N2 1.373(5), C3—N3 1.530(5), C3—N4 1.536(5), C3—N5 1.527(6), C1—N1—C2 123.3(4), C1—N1—N2 115.9(3), N2—N1—C2 116.0(3), C2—C3—N5 111.9(3), N3—C3—N4 105.8(3), N4—C3—N5 105.6(3), N3—C3—N5 108.4(3).

**Tabelle 1.** Strukturdaten von **2**

Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub>
Molmasse / g/mol	239.10
Temperatur / K	100
Kristalldimensionen / mm	0.35 × 0.06 × 0.05
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> <sub>2</sub> <sub>1</sub>
<i>a</i> / Å	5.8340(3)
<i>b</i> / Å	8.1289(3)
<i>c</i> / Å	17.9824(6)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	852.80(6)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.862
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.186
<i>F</i> (000)	488
$\theta$ -Bereich / °	4.2–30.0
Index-Bereiche	$-7 \leq h \leq 8$ $-11 \leq k \leq 11$ $-23 \leq l \leq 25$
Reflexionen, gemessen	5400
Reflexionen, eindeutig	1454 ( $R_{\text{int}} = 0.070$ )
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0558 / 0.1047
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.1012 / 0.1279
Daten/Beschränkungen/Parameter	1454 / 0 / 145
GOOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.10
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	-0.45 / 0.40

Die C—N-Bindungen der Trinitromethyl-Funktionalität zeigen Bindungslängen von etwa 1.53 Å und sind damit geringfügig länger als entsprechende Bindungen in Nitroform (1.497(3) Å<sup>[5]</sup>). Die N—C—N'-Winkel der Trinitromethyl-Funktionalität in **2** (105.9(3)°, 105.6(3)° und 108.4(3)°) zeigen, dass sich die Trinitromethyl-Gruppe leicht von der 2-

Nitro-2-azapropyl-Einheit weg biegt. Bindungslängen und -winkel der 2-Nitro-2-azapropyl-Einheit sind im Einklang mit der Erwartung,<sup>[6]</sup> die Bindungslänge der C2—C3-Bindung entspricht mit einer Länge von 1.525(5) Å einer Csp<sup>3</sup>—Csp<sup>3</sup>-Bindung.<sup>[6]</sup> Die C1—N1—C2—N3- und N2—N1—C2—C3-Torsionswinkel (109.7(4)° und -95.9(4)°) lassen eine stärkere Abstoßung zwischen Methyl- und Trinitromethyl- als zwischen Nitramin- und Trinitromethyl-Einheit vermuten. Ein Blick auf die Elementarzelle der Verbindung (Abbildung 2) zeigt keine signifikanten inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen unter der Summe der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome.



**Abbildung 2.** Elementarzelle von **2** entlang [100]

#### 1.4. Energetische Eigenschaften

Verbindung **2** wird als sehr schlagempfindlich mit einer Empfindlichkeit von  $E_{\text{dr}} = 2 \text{ J}$  ( $h_{50} = 9 \text{ cm}^{[7-9]}$ ) angegeben. Die Detonationsenthalpie wurde quantenchemisch auf PM3- und B3LYP/6-31G\*-Niveau mit den Werten anderer energetischer Nitramine berechnet.<sup>[9]</sup> Die berechnete Detonationsenthalpie (B3LYP/6-31-G\*-Niveau) bei Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bei der Detonation wird als  $-2601.48 \text{ cal/g}$  ( $-2603 \text{ kJ/mol}$ ) angegeben und wurde aus der quantenchemisch berechneten Bildungsenthalpie von **2** nach der Reaktionsgleichung



erhalten. Der Aggregatzustand des Detonationsprodukts Wasser wird in <sup>[9]</sup> zwar nicht explizit angegeben, die Annahme gasförmigen Wassers liegt jedoch nahe. Damit kann auf

eine außerordentlich hohe Bildungsenthalpie von **2** zu  $\Delta_f H^\circ = -395.8$  kJ/mol und die Bildungsenergie zu  $\Delta_f U^\circ = -1562.1$  kJ/kg zurück gerechnet werden. Mit einer Dichte von  $1.862$  g/cm<sup>3</sup> können auf Basis dieser Energie mit Hilfe des EXPLO5-Computerprogrammes<sup>[10]</sup> die Detonationsparameter für **2** berechnet werden (Tabelle 2).

Für den Fall, dass bei der Detonation von **2** Ruß anstelle von Kohlenmonoxid als Produkt auftritt, wird nach



eine Detonationsenthalpie von  $-2601.52$  cal/g ( $-2603$  kJ/mol) erhalten (B3LYP6/31-G\*-Niveau).<sup>[9]</sup>

**Tabelle 2.** Berechnete Detonationsparameter von **2**

$\Delta_f U^\circ$ (kJ/kg)	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
-1562.1	-3.4	-5284	4115	326	8739

Die mit Hilfe des EXPLO5-Programmes<sup>[10]</sup> berechneten Detonationsparameter sind vergleichsweise hoch, die Detonationsgeschwindigkeit ist mit der von RDX ( $8750$  m/s<sup>[11]</sup>) zu vergleichen. Da diese Parameter jedoch Rechenergebnisse auf Basis quantenchemischer Energieberechnungen sind, sollten sie eher als Abschätzung angesehen werden.

Auch wenn die nahezu ausgewogene Sauerstoffbilanz und die Detonationsparameter für die Eignung der Verbindung als neuartiger Explosivstoff sprächen, widerspricht die hohe Schlagempfindlichkeit einer praktischen Anwendung.

## 2. Bis-(1,3-dinitratoprop-2-yl)-nitramin (KBX)

Die Beiträge von Herrn B.Sc. Klaus-Daniel Umland zu diesem Teil der Arbeit werden dankbar anerkannt.

### 2.1. Einleitung

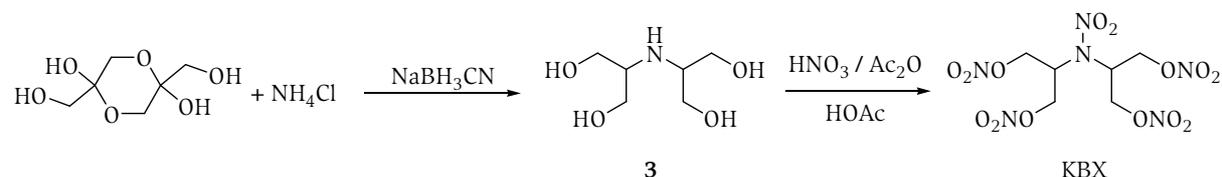
Als funktionelle Gruppe mit hohem Sauerstoffgehalt empfiehlt sich neben der Trinitromethyl-Gruppe die durch Nitrierung von Hydroxy-Gruppen erhältliche Nitrato-Gruppe.

Die Kompatibilität der Nitraminfunktionalität mit Nitratestern ist bereits erwiesen durch die erfolgreichen Synthesen entsprechender Verbindungen, wie z.B. Methylnitratoethyl-nitramin (MeNENA)<sup>[12, 13]</sup> oder andere Nitratoethyl-Nitramine (kurz: NENAs).

Damit war die Zielsetzung, zuerst ein Hydroxyalkylamin mit möglichst vielen Hydroxy-Gruppen darzustellen und dieses dann in das korrespondierende Nittratoalkylnitramin zu überführen. Die Verbindung Bis-(1,3-dihydroxyprop-2-yl)-amin<sup>[14, 15]</sup> bot sich hier als geeignete Ausgangsverbindung an.

### 2.2. Synthese und Charakterisierung

Die Synthese des Nitramins KBX erfolgt durch Nitrieren des Amino-Alkohols Bis-(1,3-dihydroxyprop-2-yl)amin (**3**), welcher wiederum aus Dihydroxyaceton durch reduktive Aminierung mit Ammoniumchlorid erhalten wird (Schema 2). Als geeignetes Reduktionsmittel hat sich Natriumcyanoborhydrid bewährt.<sup>[14]</sup>



**Schema 2.** Synthese von KBX

Das Endprodukt KBX kann säulenchromatographisch aufgereinigt werden und kristallisiert in reiner Form mit einem Schmelzpunkt nahe Raumtemperatur.

#### 2.2.1. Kernresonanzspektroskopie

In KBX sind die Wasserstoffkerne einer der magnetisch und chemisch äquivalenten Methylen-Einheiten magnetisch nicht äquivalent, weshalb sie in getrennten zu Multipletts aufgespaltenen Resonanzen bei 4.82 und 4.66 ppm (CDCl<sub>3</sub>) erscheinen. Ebenso ist auch die Resonanz der Wasserstoffkerne am tertiären Kohlenstoff-Zentrum zum Multiplett aufgespalten bei tieferem Feld (5.52 ppm) zu beobachten. Gemäß der Erwartung werden die Resonanzen der tertiären und der Methylen-Kohlenstoff-Kerne bei 74.7 bzw. 68.0 ppm gefunden. Das Amin-Zentrum ist weder bei **3** noch bei KBX in <sup>14</sup>N-NMR-Spektren zu beobachten, lediglich die Nitro- und die Nitrato-Funktionalitäten erscheinen mit ähnlichen chemischen Verschiebungen als Resonanzen bei -49.1 und -49.2 ppm.

#### 2.2.2. Schwingungsspektroskopie

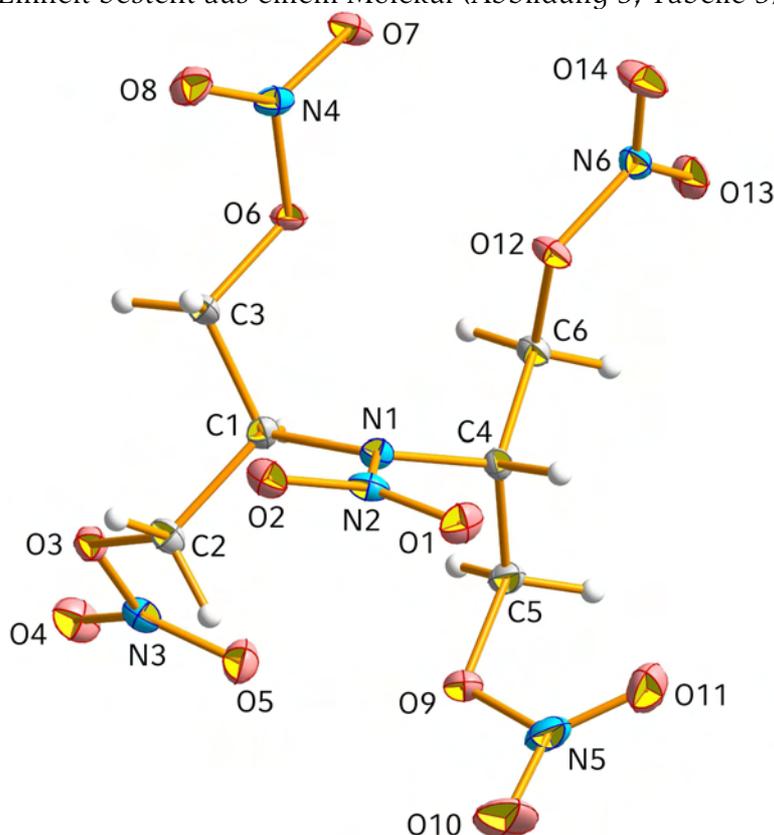
Im Infrarotspektrum von KBX sind als stärkste Banden die Banden der Nitro-Funktionalitäten der Nitramino- und Nitrato-Gruppen in Gestalt ihrer asymmetrischen Streckschwingung bei 1631 cm<sup>-1</sup> und der symmetrischen Streckschwingung der Nitro-Einheiten der Nitrato-Gruppen bei 1267 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, die symmetrische Streckschwingung der Nitro-Einheit der Nitramino-Gruppe erscheint als mittelstarke Bande bei 1292 cm<sup>-1</sup>. Neben der

N—N-Streckschwingung bei  $1015\text{ cm}^{-1}$  ist auch die Deformationsschwingung der Nitro-Funktionalitäten bei  $699\text{ cm}^{-1}$  beobachtbar.

Im Raman-Spektrum der Verbindung sind hauptsächlich die Banden der asymmetrischen Streckschwingung bei  $1647\text{ cm}^{-1}$  der Nitro-Funktionalitäten und die symmetrischen Streckschwingungen bei  $1292$  (Nitramino-Gruppe) und  $1270\text{ cm}^{-1}$  (Nitrato-Gruppen) zu erkennen. Diesmal ist die Bande der symmetrischen Streckschwingung der Nitro-Funktionalität für die Nitramin-Gruppe intensiver als für die Nitrato-Gruppen.

### 2.3. Strukturelle Eigenschaften

Aus einer gesättigten Lösung von KBX in Dichlormethan konnten durch Eindiffundieren von *n*-Hexan Einkristalle zur Röntgen-Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt allerdings nahe bei Raumtemperatur, weshalb KBX meistens in Form einer farblosen viskosen Flüssigkeit vorliegt. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, die Asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül (Abbildung 3, Tabelle 3).



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von KBX

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel(°): O1—N2 1.237(2), O2—N2 1.236(2), O3—N3 1.413(2), O4—N3 1.198(2), O5—N3 1.210(2), O6—N4 1.4032(19), O7—N4 1.207(2), O8—N4 1.200(2), O9—N5 1.419(2), O10—N5 1.203(2), O11—N5 1.197(2), O12—N6 1.4004(19), O13—N6 1.206(2), O14—N6 1.204(2), N1—N2 1.357(2), C1—N1—C4 123.86(13), O1—N1—O2 123.96(17), O1—N2—N1 118.90(14), O2—N2—N1 117.13(15), O3—N3—O4 112.56(15), O3—N3—O5 117.85(15), O4—N3—O5 129.59(17), O6—N4—O7 111.92(14), O6—N4—O8 118.71(14), O7—N4—O8 129.37(16), O9—N5—O10 111.73(16), O9—N5—O11 118.70(17), O10—N5—O11 129.56(19), O12—N6—O13 118.92(14), O12—N6—O14 112.18(15), O13—N6—O14 128.90(16).

Die Bindungslängen wurden in den erwarteten Bereichen<sup>[6]</sup> gefunden, die O—N-Bindungen der Nitrato-funktionen am Kohlenwasserstoff-Gerüst (O3—N3, O6—N4, O9—N5 und O12—N6) sind um ca. 0.2 Å länger als die übrigen O—N-Bindungen. Die kürzeren O—N-Bindungen liegen dabei im Erwartungsbereich (1.218 Å<sup>[6]</sup>) für Nitrogruppen, die übrigen

O—N-Bindungen fallen eher in den Bereich planarer N—OH-Bindungen (1.401 Å<sup>[6]</sup>). Die N—N-Bindungslänge der Nitramin-Funktionalität beträgt in KBX 1.357(2) Å und liegt damit im Bereich einer konjugierten aromatischen N=N-Bindung wie z.B. in Pyrazin (1.362 Å<sup>[6]</sup>). Die Bindungswinkel liegen im erwarteten Bereich.

**Tabelle 3.** Strukturdaten von KBX

Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub>
Molmasse / g/mol	390.18
Temperatur / K	100
Kristalldimensionen / mm	0.11 × 0.15 × 0.29
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a / Å	6.1227(2)
b / Å	10.4051(2)
c / Å	22.3943(2)
V / Å <sup>3</sup>	1426.67(6)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> / g/cm <sup>3</sup>	1.8166
μ / mm <sup>-1</sup>	0.182
F(000)	800
θ-Bereich / °	3.79–30.09
Index-Bereiche	–8 ≤ h ≤ 8 –13 ≤ k ≤ 14 –19 ≤ l ≤ 31
Reflexionen, gemessen	8282
Reflexionen, eindeutig	2410 (R <sub>int</sub> = 3.1 %)
R1, wR2 (2σ)	0.0291 / 0.0590
R1, wR2 (all)	0.0448 / 0.0656
Daten/Beschränkungen/Parameter	2410 / 0 / 235
GOOF von F <sup>2</sup>	0.984
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	0.229 / –0.240

## 2.4. Energetische Eigenschaften

Die Schlagempfindlichkeit von flüssigem KBX wurde zu <0.5 J bestimmt, somit handelt es sich um einen extrem schlagempfindlichen Primärexplosivstoff. Untersuchungen der Verbindung mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie zeigten exotherme Zersetzung oberhalb einer Temperatur von 166 °C.

Bombenkalorimetrische Untersuchungen der Verbindung erbrachten eine Bildungsenthalpie von Δ<sub>f</sub>H° = –1068 kJ/mol und damit eine Bildungsenergie von Δ<sub>f</sub>U° = –2641 kJ/kg.

Berechnungen mit Hilfe des EXPLO5-Computerprogrammes<sup>[10]</sup> (vgl. Kapitel „Hintergrund“) erbrachten bei einer Dichte von 1.8166 g/cm<sup>3</sup> die in Tabelle 4 wiedergegebenen Detonationsparameter. Die für KBX berechnete Detonationsgeschwindigkeit ist mit der von Nitroguanidin vergleichbar.<sup>[11]</sup>

**Tabelle 4.** Berechnete Detonationsparameter von KBX

Δ <sub>f</sub> U° (kJ/kg)	Ω (%)	Q <sub>v</sub> (kJ/kg)	T (K)	p (kbar)	D (m/s)
–2641	–12.3	–4683	3649	285	8247

Leider verhindert die hohe Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Schlag die Anwendung der reinen Komponente als Explosivstoff.

## 2.5. Versuche zur Desensibilisierung

Wie bekannt ist, weisen Mischungen aus zwei festen explosiven Komponenten eine Empfindlichkeit auf, die höher ist als das arithmetische Mittel der Empfindlichkeiten beider Komponenten (vgl. Kapitel „Hintergrund“). Da aber KBX bei Temperaturen nahe bei Raumtemperatur und in geringfügig verunreinigter Form als viskose Flüssigkeit vorliegt, sollte eine Senkung der Empfindlichkeit durch Beimischung einer festen energetischen Komponente möglich sein.

Da die Sauerstoffbilanz von KBX geringfügig negativ ist, scheint es sinnvoll, als zweite Komponente der binären Mischung ein energetisches Material mit positiver Sauerstoffbilanz zu wählen. In den Berechnungen und Experimenten wurde dazu Ammoniumnitrat genommen. Weiter wurden ternäre Mischungen untersucht, bei denen neben Ammoniumnitrat auch Harnstoff als nicht-energetische Komponente oder Nitroguanidin als energetische Komponente zur Desensibilisierung eingesetzt wurde.

### 2.5.1. Kompatibilität

Die Verträglichkeit von KBX mit Nitroguanidin (NQ) und Methylammoniumnitrat (MAN) wurde mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie untersucht. Dabei zeigte eine ternäre Mischung aus KBX, NQ und MAN keine exothermen Signale bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperaturen der einzelnen Komponenten. Somit ist anzunehmen, dass KBX mit beiden Komponenten verträglich ist.

### 2.5.2. Berechnungen

Um nicht zu hohe Einbußen in der Leistung der resultierenden explosionsfähigen Zubereitung zu erhalten, wurden vor der experimentellen Zubereitung der binären bzw. ternären Mischungen die Detonationsparameter und die Zusammensetzung der Detonationsprodukte für die unterschiedlichen Mischungen mit Hilfe des EXPL05-Computerprogrammes<sup>[10]</sup> berechnet. Hierbei wurde die für flüssiges Wasser als Reaktionsprodukt der Verbrennung von KBX erhaltene Bildungsenergie ( $-3735$  kJ/mol) verwendet. Dadurch resultieren signifikant geringere Werte für die Detonationsparameter als bei Verwendung des unter Annahme von gasförmigem Wasser als Reaktionsprodukt bei der Verbrennung von KBX erhaltenen Wertes der Bildungsenergie (Tabelle 4).

#### a. Zubereitungen von KBX mit Ammoniumnitrat

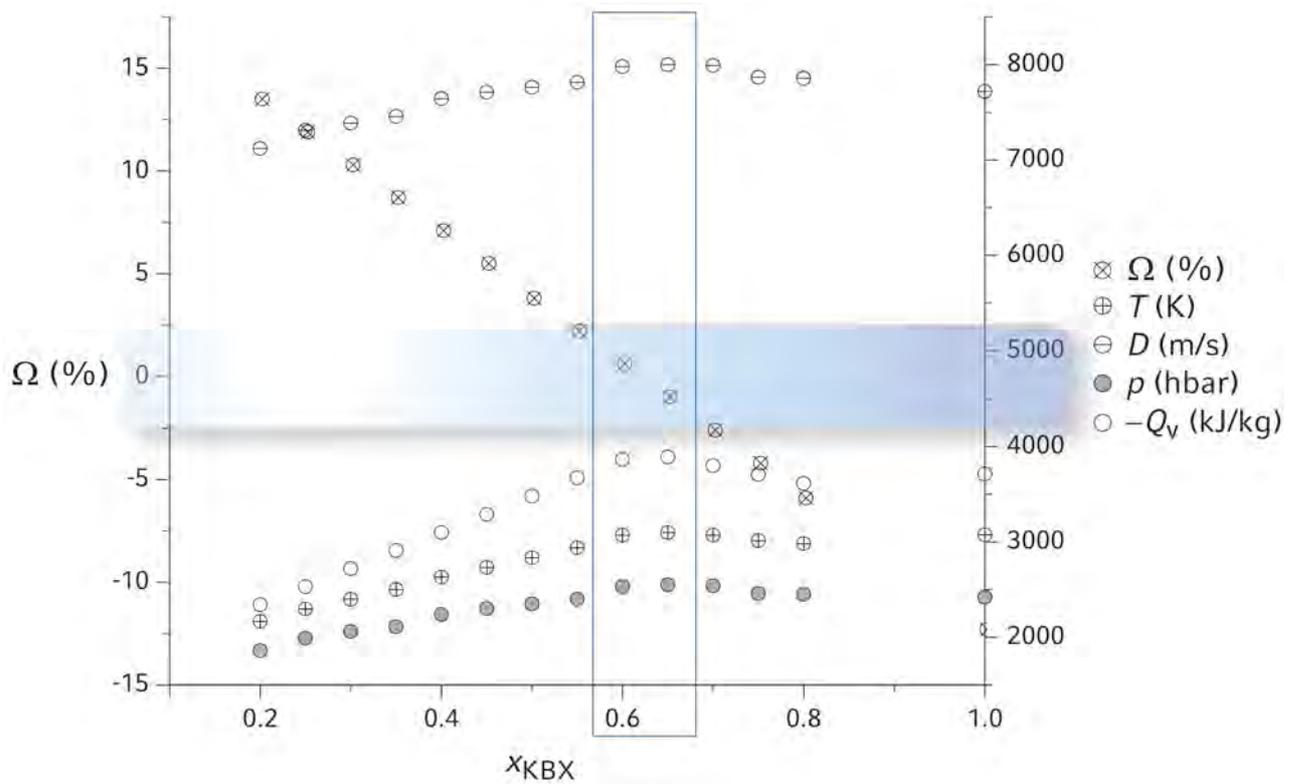
Binäre Mischungen von KBX mit Ammoniumnitrat ( $\Omega = 20.0$  %) zeigen mit zunehmendem Ammoniumnitratgehalt bis zu einem Gehalt von ca. 35 % eine Zunahme von Detonationsdruck, -temperatur und -geschwindigkeit, wobei die freiwerdende Wärme  $-Q_v$  ebenfalls zunimmt. Dabei übertreffen die Maxima die Detonationsparameter des reinen KBX. Oberhalb eines Ammoniumnitratgehaltes von ca. 35 % sinken die Beträge der Detonationsparameter wieder bis weit unter die für pures KBX erhaltenen Werte ab (Tabelle 5 und Abbildung 4). Damit wird die von der Leistung her optimale Zubereitung bei einem Ammoniumnitratgehalt von 35–40 % erwartet, für diese Zubereitungen ist die Sauerstoffbilanz noch geringfügig negativ.

**Tabelle 5.** Berechnungen zu KBX und Mischungen von KBX mit Ammoniumnitrat (AN) und Harnstoff

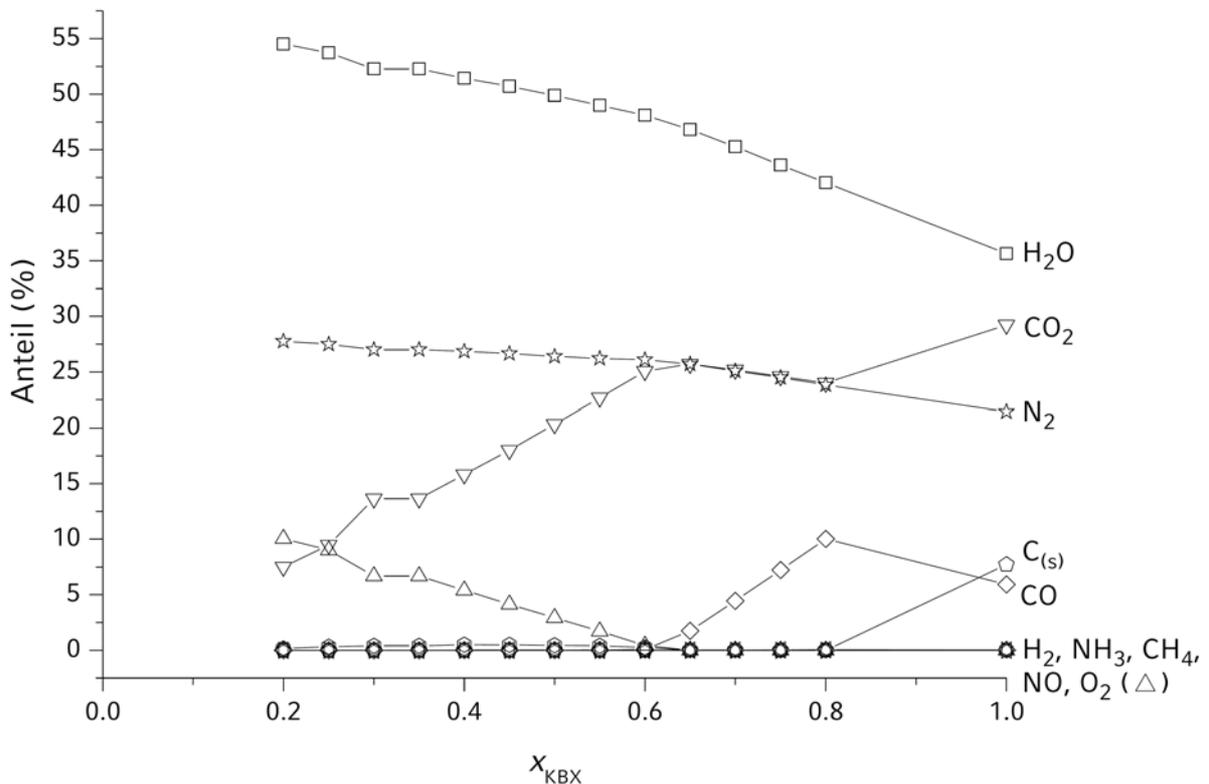
$x_{\text{KBX}}$	$x_{\text{AN}}$	$x_{\text{Harnstoff}}$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
1	0	0	1.817	-12.3	-3711	3075	242	7717
0.80	0.20	0	1.798	-5.9	-3614	2983	245	7858
0.75	0.25	0	1.793	-4.2	-3707	3013	246	7867
0.70	0.30	0	1.789	-2.6	-3799	3071	254	7990
0.65	0.35	0	1.784	-1.0	-3891	3099	255	7999
0.60	0.40	0	1.779	0.61	-3864	3071	253	7979
0.55	0.45	0	1.774	2.2	-3672	2939	240	7813
0.50	0.50	0	1.770	3.8	-3479	2835	235	7761
0.45	0.55	0	1.765	5.5	-3288	2733	230	7709
0.40	0.60	0	1.760	7.1	-3098	2631	224	7643
0.35	0.65	0	1.755	8.7	-2909	2501	211	7457
0.30	0.70	0	1.751	10.3	-2719	2399	206	7386
0.25	0.75	0	1.746	11.9	-2530	2296	199	7310
0.20	0.80	0	1.741	13.5	-2341	2166	186	7120
0.95	0	0.05	1.792	-15.7	-3505	2936	231	7607
0.80	0.15	0.05	1.778	-10.8	-3538	2933	237	7727
0.75	0.20	0.05	1.773	-9.2	-3211	2772	235	7818
0.70	0.25	0.05	1.769	-7.6	-3303	2803	237	7832
0.65	0.30	0.05	1.764	-6.0	-3395	2834	237	7834
0.60	0.35	0.05	1.759	-4.4	-3487	2865	238	7845
0.55	0.40	0.05	1.754	-2.8	-3579	2895	239	7849
0.50	0.45	0.05	1.750	-1.2	-3671	2924	240	7857
0.45	0.50	0.05	1.745	0.5	-3674	2905	237	7813
0.40	0.55	0.05	1.740	2.1	-3481	2811	233	7786
0.35	0.60	0.05	1.735	3.7	-3289	2681	221	7607
0.30	0.65	0.05	1.731	5.3	-3098	2581	215	7549
0.25	0.70	0.05	1.726	6.9	-2910	2481	210	7479
0.20	0.75	0.05	1.721	8.5	-2718	2380	204	7415

$$\rho_{\text{KBX}} = 1.817 \text{ g/cm}^3; \rho_{\text{AN}} = 1.722 \text{ g/cm}^3; \rho_{\text{Harnstoff}} = 1.323 \text{ g/cm}^3.$$

Die Rechenergebnisse der Zusammensetzung der Detonationsprodukte am CJ-Punkt ergaben mit zunehmendem Ammoniumnitratgehalt eine stete Zunahme der Anteile von Wasser und Distickstoff (Abbildung 5). Der Anteil von Kohlendioxid nimmt nicht stetig ab sondern steigt im Bereich von 20–35 % Ammoniumnitratgehalt langsam auf einen lokalen Maximalwert, der geringer als für die Detonation reinen KBX ist, um dann stetig abzunehmen. Ab einem Ammoniumnitratgehalt von 35 % weisen die Zubereitungen eine positive Sauerstoffbilanz auf und es wird erwartungsgemäß mit zunehmendem Ammoniumnitratgehalt verstärkt Sauerstoff als Detonationsprodukt erhalten, Kohlenmonoxid hat keinen Anteil an den Detonationsprodukten mehr. Die binäre Mischung aus KBX mit 35 % Ammoniumnitrat wurde hinsichtlich der Detonationsparameter als Optimum gefunden. Anscheinend bestimmen nicht so sehr die Detonationstemperatur, die für 30 % und 40 % Ammoniumnitratgehalt zu 3071 K berechnet wurde, oder der Druck, der für 30 % und 40 % Ammoniumnitratgehalt zu 254 kbar berechnet wurde, sondern vorrangig die chemische Zusammensetzung über die Zusammensetzung der Detonationsprodukte. Lediglich für Zubereitungen mit sehr geringem Ammoniumnitratgehalt wird die Bildung von Ruß erwartet. Für keine der untersuchten Zubereitungen werden erwähnenswerte Mengen an Wasserstoff, Ammoniak, Methan oder Stickstoffmonoxid erwartet.



**Abbildung 4.** Detonationsparameter und Sauerstoffbilanz für KBX-Ammoniumnitrat-Mischungen

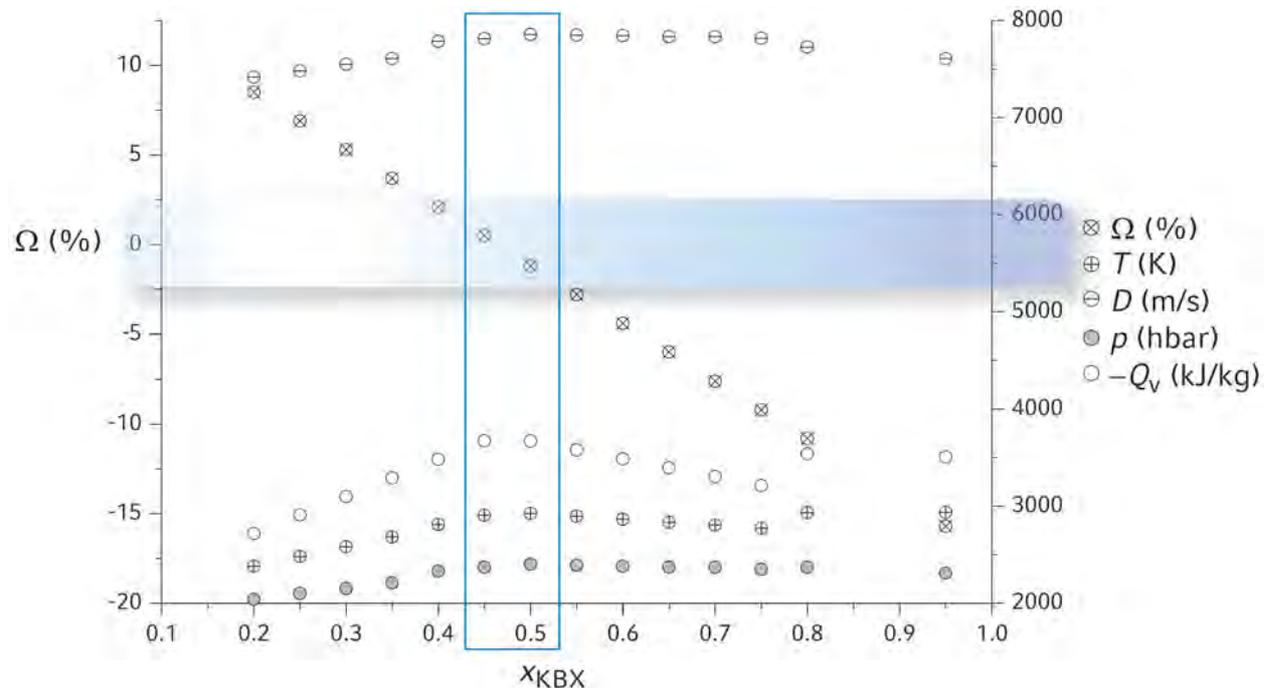


**Abbildung 5.** Zusammensetzung der Detonationsprodukte von KBX-Ammoniumnitrat-Mischungen

b. Zubereitungen von KBX mit Ammoniumnitrat und Harnstoff

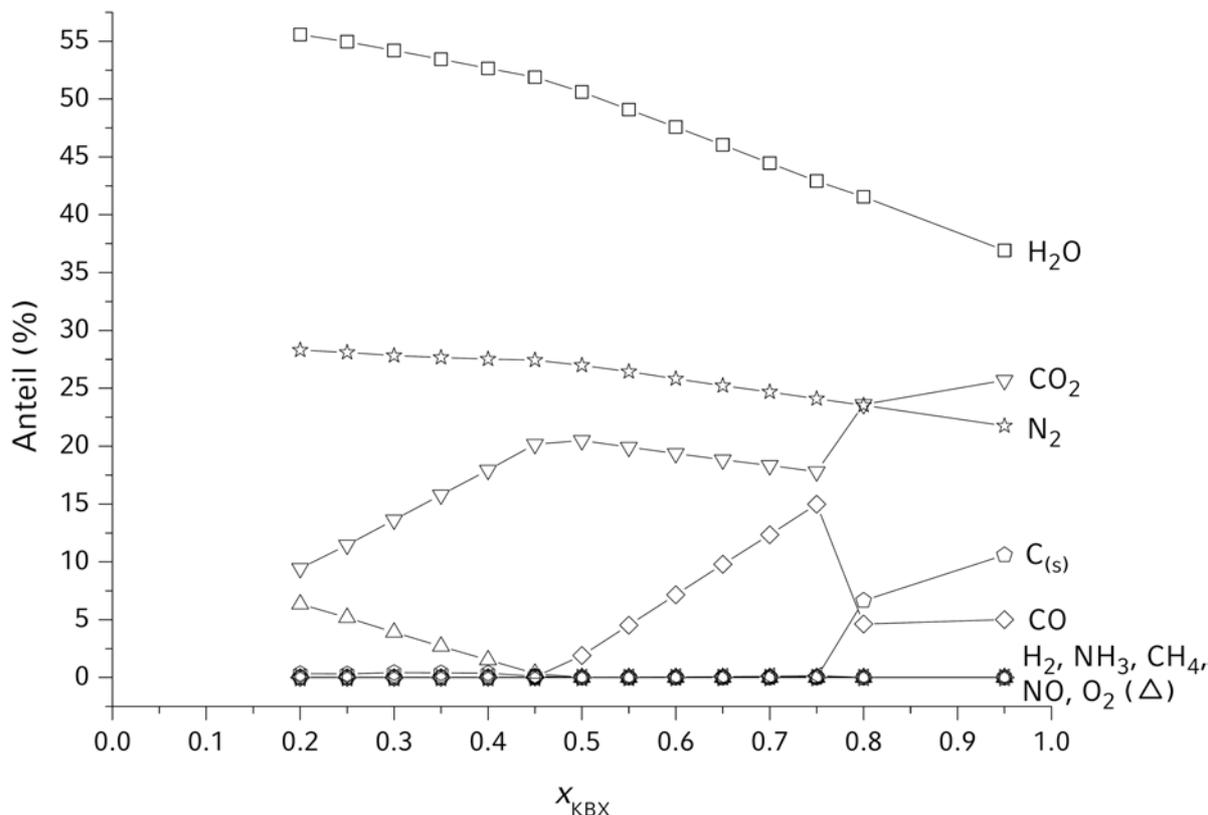
Das Optimum der Detonationsparameter für ternäre Mischungen aus KBX und Ammoniumnitrat mit einem Harnstoffgehalt von 5 % wird bei ca. 45 % Ammoniumnitratgehalt

erwartet, in diesem Bereich liegt die Sauerstoffbilanz der Zubereitung nahe bei 0 %. Die Rechnungen ergaben kleinere Werte für die Detonationsparameter als im Falle der binären Mischungen (Tabelle 6, Abbildung 6).



**Abbildung 6.** Detonationsparameter und Sauerstoffbilanz für KBX-Ammoniumnitrat-Harnstoff-Mischungen mit 5 % Harnstoffgehalt

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte am CJ-Punkt zeigt wie bei der Untersuchung der binären Mischungen eine stete Zunahme der Anteile von Wasser und Distickstoff mit zunehmendem Ammoniumnitratgehalt (Abbildung 7). Gleichzeitig nimmt der Anteil von Kohlendioxid zuerst bis auf etwa 17 % ab ( $x_{AN} = 0.20$ ), steigt dann langsam auf ein lokales Maximum von ca. 20 % ( $x_{AN} = 0.45-0.50$ ) und fällt dann ab. Bei Ammoniumnitratgehalten unter 15 % ändert sich der Anteil von Kohlenmonoxid kaum, der Anteil von Ruß sinkt stetig und ist oberhalb eines Ammoniumnitratgehalts von 20 % vernachlässigbar. Oberhalb eines Ammoniumnitratgehalts von 20 % nimmt der Kohlenmonoxidanteil stetig ab, bis kein Kohlenmonoxid gebildet wird ( $x_{AN} = 0.50$ ), von da an wird zunehmend Sauerstoff als Detonationsprodukt erwartet. Die hinsichtlich der Detonationsparameter als Optimum gefundene Zubereitung mit einem Ammoniumnitratgehalt von 50 % bei 5 % Harnstoffbeimischung zeigt fast ausschließlich Wasser, Distickstoff und Kohlenstoffdioxid als Detonationsprodukte. Diese Beobachtung steht im Einklang mit einer Sauerstoffbilanz nahe bei 0 %.



**Abbildung 7.** Zusammensetzung der Detonationsprodukte von KBX-Ammoniumnitrat-Harnstoff-Mischungen mit 5 % Harnstoffgehalt

### c. Zubereitungen von KBX mit Ammoniumnitrat und Nitroguanidin

Es wurden zwei weitere Gruppen ternärer Mischungen untersucht, diesmal wurde anstelle des nicht-energetischen Harnstoffs das energetische Nitroguanidin ( $\Omega = -30.8\%$ ) in Gehalten von 5 und 10 % eingesetzt.

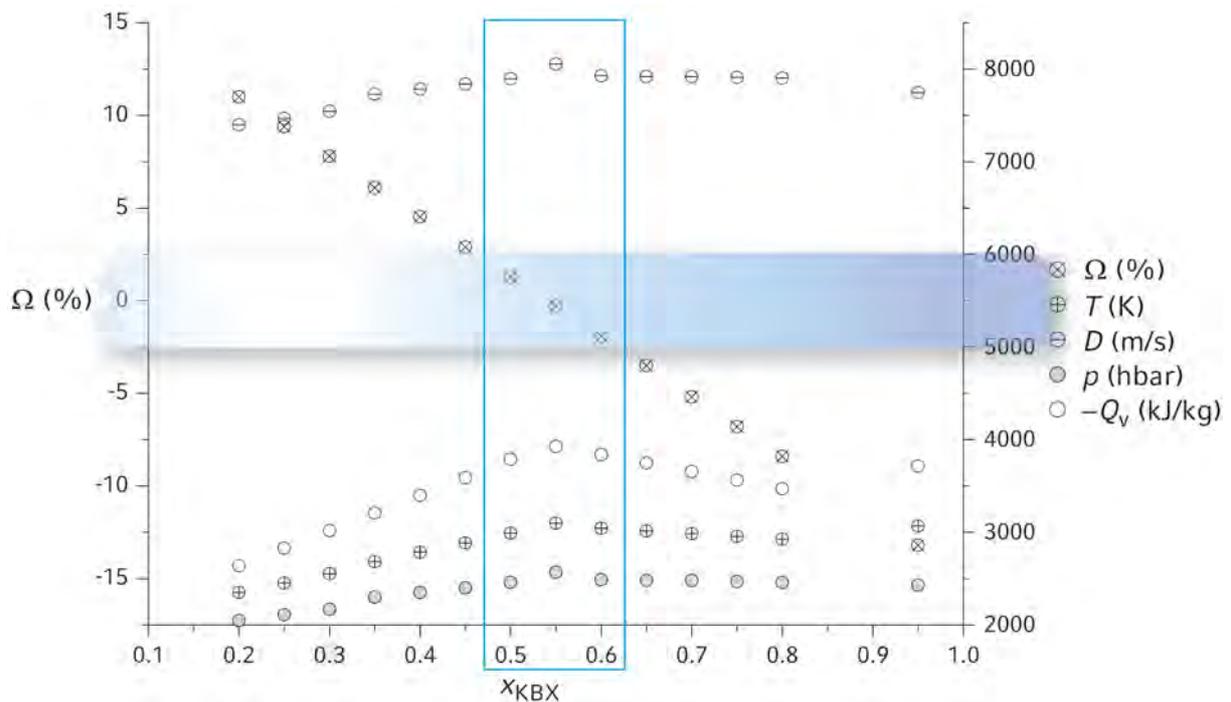
Bei Zubereitungen mit einem Nitroguanidingehalt von 5 % zeigen Berechnungen der Detonationsparameter ein Optimum bei einem Ammoniumnitratgehalt von 40 %, bei Zubereitungen mit 10 % Nitroguanidin wird das Optimum der Detonationsparameter ebenfalls bei einem Ammoniumnitratgehalt von 40 % gefunden. Dabei sind die Beträge der Detonationsparameter der Zubereitungen mit höherem Nitroguanidingehalt geringer (Tabelle 6, Abbildungen 8 und 9). Die Zubereitungen mit einem Nitroguanidingehalt von 5 % sind in ihren Detonationsparametern mit den ternären Mischungen mit Harnstoff bei ähnlichen Sauerstoffbilanzen vergleichbar. Wie auch zuvor weisen die als Optima der Detonationsparameter erhaltenen Zubereitungen nahezu ausgewogene Sauerstoffbilanzen auf.

Die Berechnungen der Detonationsprodukte der ternären Mischungen mit Nitroguanidin (Abbildung 10) ergaben ähnliche Ergebnisse wie bei den Berechnungen zu den ternären Mischungen mit Harnstoff. Der Kohlenstoffdioxidanteil sinkt im Falle der Nitroguanidin-reicheren Zubereitung stetig, wohingegen er im Falle der Zubereitung mit 5 % Nitroguanidingehalt ein ähnliches Verhalten wie bei den ternären Mischungen mit Harnstoff zeigt. Auch ist bemerkenswert, dass der Kohlenmonoxidgehalt der Detonationsprodukte der Zubereitungen mit 10 % Nitroguanidingehalt über weite Mischungsbereiche nahezu konstant bleibt und erst bei Ammoniumnitratgehalten von 35–45 % linear abnimmt. Die Bildung von Wasserstoff, Ammoniak, Methan oder Stickstoffmonoxid wird für keine der berechneten Zubereitungen erwartet. Die Bildung von Ruß wird für Nitroguanidin-reichere Zubereitungen für Ammoniumnitratgehalte unter 35 % erwartet, für die Nitroguanidin-ärmeren Zubereitungen erst unterhalb 15 %.

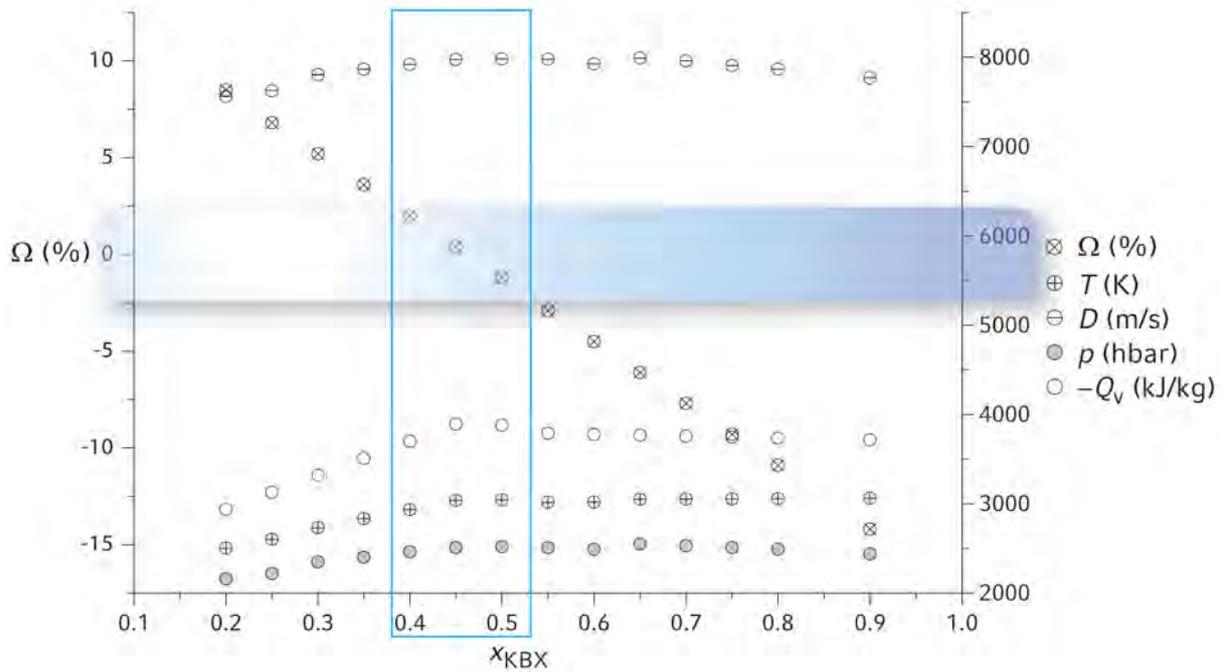
**Tabelle 6.** Berechnungen zu Mischungen von KBX mit Ammoniumnitrat (AN) und Nitroguanidin (NQ)

$x_{\text{KBX}}$	$x_{\text{AN}}$	$x_{\text{NQ}}$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
0.95	0	0.05	1.815	-13.2	-3714	3067	243	7747
0.80	0.15	0.05	1.800	-8.4	-3471	2925	246	7903
0.75	0.20	0.05	1.796	-6.8	-3563	2956	247	7910
0.70	0.25	0.05	1.791	-5.2	-3655	2986	248	7919
0.65	0.30	0.05	1.786	-3.5	-3748	3015	248	7919
0.60	0.35	0.05	1.781	-1.9	-3840	3044	249	7928
0.55	0.40	0.05	1.777	-0.3	-3928	3099	257	8054
0.50	0.45	0.05	1.772	1.3	-3789	2991	246	7896
0.45	0.50	0.05	1.767	2.9	-3590	2885	240	7839
0.40	0.55	0.05	1.762	4.53	-3398	2784	235	7785
0.35	0.60	0.05	1.758	6.1	-3208	2682	230	7731
0.30	0.65	0.05	1.753	7.8	-3018	2553	217	7545
0.25	0.70	0.05	1.748	9.4	-2828	2452	211	7469
0.20	0.75	0.05	1.743	11.0	-2639	2350	205	7399
0.90	0	0.10	1.812	-14.2	-3716	3061	244	7769
0.80	0.10	0.10	1.803	-10.9	-3736	3056	249	7867
0.75	0.15	0.10	1.798	-9.3	-3746	3054	251	7907
0.70	0.20	0.10	1.793	-7.7	-3756	3052	253	7959
0.65	0.25	0.10	1.789	-6.1	-3768	3050	255	7991
0.60	0.30	0.10	1.784	-4.5	-3778	3018	249	7926
0.55	0.35	0.10	1.779	-2.9	-3789	3017	251	7977
0.50	0.40	0.10	1.774	-1.2	-3881	3045	252	7982
0.45	0.45	0.10	1.770	0.4	-3894	3037	251	7973
0.40	0.50	0.10	1.765	2.0	-3701	2935	246	7920
0.35	0.55	0.10	1.760	3.6	-3509	2833	240	7865
0.30	0.60	0.10	1.755	5.2	-3318	2733	235	7805
0.25	0.65	0.10	1.751	6.8	-3128	2603	222	7625
0.20	0.70	0.10	1.746	8.5	-2938	2503	216	7560

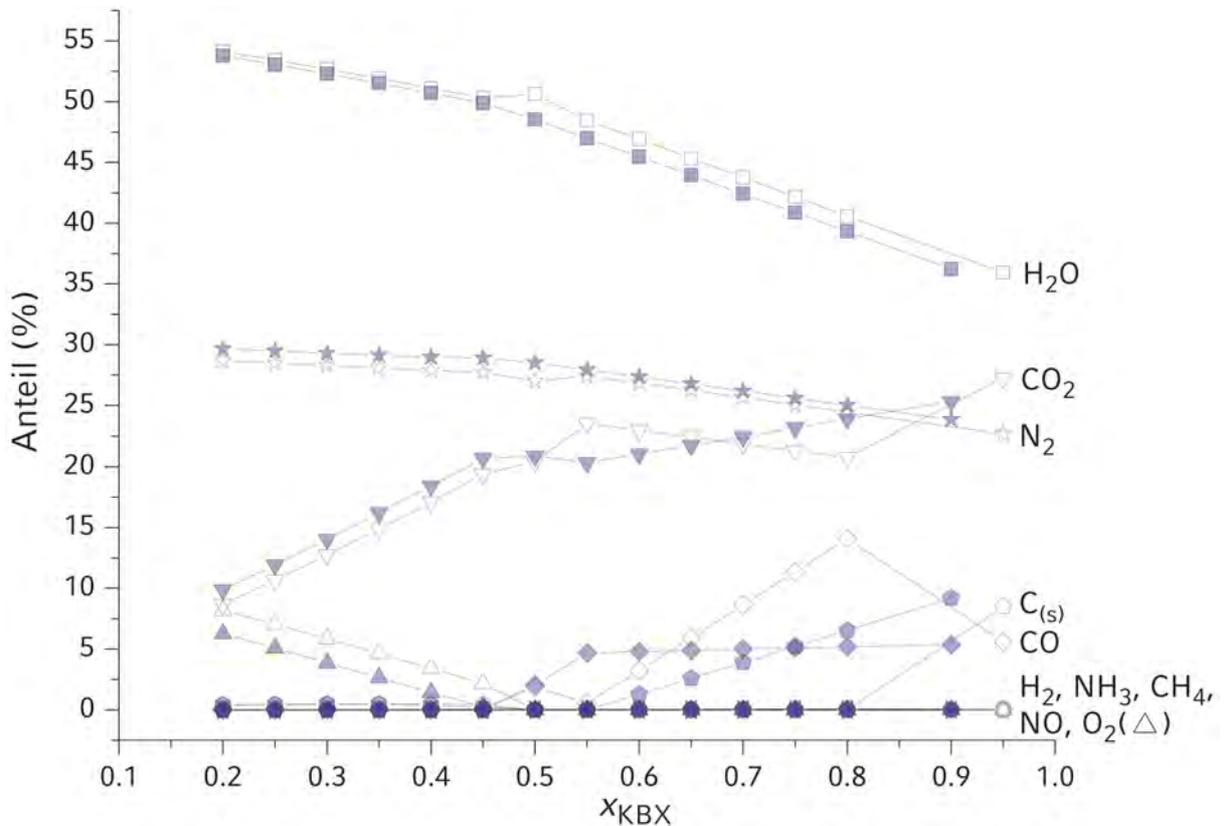
$\rho_{\text{KBX}} = 1.817 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{AN}} = 1.722 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{NQ}} = 1.770 \text{ g/cm}^3$ .



**Abbildung 8.** Detonationsparameter und Sauerstoffbilanz für KBX-Ammoniumnitrat-Nitroguanidin-Mischungen mit 5 % Nitroguanidingehalt



**Abbildung 9.** Detonationsparameter und Sauerstoffbilanz für KBX-Ammoniumnitrat-Nitroguanidin-Mischungen mit 10 % Nitroguanidingehalt



**Abbildung 10.** Zusammensetzungen der Detonationsprodukte von KBX-Ammoniumnitrat-Nitroguanidin-Mischungen mit 5 % (leere Symbole) und 10 % (ausgefüllte Symbole) Nitroguanidingehalt

### 2.5.3. Experimente

Die Schlagempfindlichkeitswerte für die untersuchten Mischungen und Reinstoffe wurden gemäß den anzuwendenden Richtlinien<sup>[16-18]</sup> mit einem Fallhammerapparat nach BAM-Standards durchgeführt.\* Die Empfindlichkeitsdaten sind Tabelle 7 zu entnehmen.

**Tabelle 7.** Schlagempfindlichkeitsdaten zu Mischungen von KBX

$X_{\text{KBX}}$	$X_{\text{AN}}$	$X_{\text{Harnstoff}}$	$X_{\text{NQ}}$	$E_{\text{dr}}$ (J)
0.62	0.38	0	0	1–1.5
0.55	0.40	0	0.05	2
0.55	0.35	0	0.10	2
0.49	0.46	0.05	0	40–45

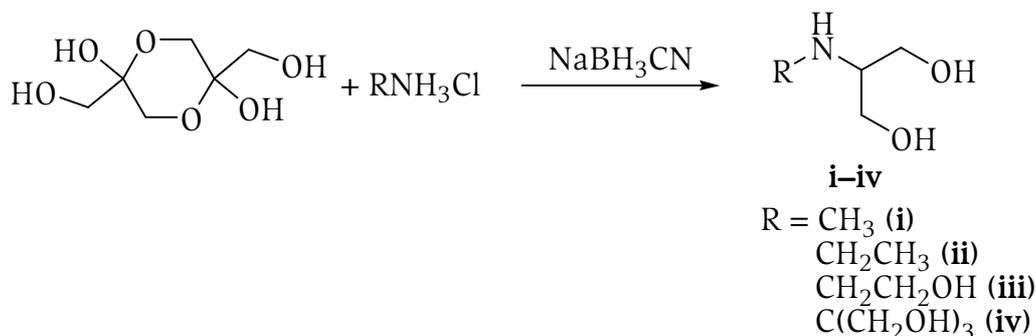
Die ternäre Mischung aus KBX (49 %), Ammoniumnitrat (46 %) und Harnstoff (5 %) zeigte sich als unempfindlichste Mischung. Allerdings wurde auch die niedrigste Detonationsgeschwindigkeit der vier untersuchten Zubereitungen für diese Zubereitung berechnet. Die binäre Zubereitung (62 % KBX, 38 % AN) weist in Berechnungen ähnliche Detonationsparameter wie die ternäre Mischung mit 5 % Nitroguanidingehalt (55 % KBX, 40 % AN) auf, ist jedoch geringfügig schlagempfindlicher. Die Beimischung von 5 oder 10 % Nitroguanidin zu Mischungen von KBX und Ammoniumnitrat erbrachte im Experiment keine signifikante Senkung der Schlagempfindlichkeit, beide untersuchten Zubereitungen (55 % KBX, 40 bzw. 35 % AN, 5 bzw. 10 % NQ) weisen eine Schlagempfindlichkeit von 2 J auf.

\* ) An dieser Stelle sei Herrn S. Huber für die Durchführung der Empfindlichkeitsuntersuchungen gebührend gedankt.

### 3. Weitere *N*-Alkyl-*N*-(1,3-dihydroxyprop-2-yl)amine

Herrn B.Sc. Sebastian Rest sei an dieser Stelle für seine wertvollen Beiträge im Rahmen seines Forschungspraktikums gedankt.

Auf dem Weg zu neuartigen energetischen Nitratoalkylnitraminen wurde versucht, 1,3-Dihydroxyacetone mit anderen einfachen Aminen reaktiv zu aminieren<sup>[14, 19]</sup> (Schema 3).



#### **Schema 3.** Untersuchungen weiterer *N*-Alkyl-*N*-(1,3-dihydroxyprop-2-yl)amine

Dabei wurden als Amin-Komponenten Methyl-, Ethyl-, 2-Hydroxyethyl- und Tris(hydroxymethyl)methylamin eingesetzt. Es zeigte sich, dass bei den Synthesen sehr große Mengen an Nebenprodukten und **3** gebildet wurden und die Auftrennung der Produkte durch Destillation im Vakuum ungenügend verlief. Auch eine säulenchromatographische Auftrennung der Produkte der Nitrierungen der unreinen Verbindungen **i-iv** verlief ungenügend.

Versuche, weniger toxische Reduktionsmittel wie Natriumborhydrid anstelle des Natriumcyanoborhydrids zu verwenden, erbrachten keine Umsetzung.

Damit war die Anforderung, einen einfach, billig und umweltschonend herstellbaren Explosivstoff zu finden mit diesen Verbindungen nicht erfüllbar und weitere Untersuchungen wurden eingestellt.

#### 4. Fazit

Eine alternative Synthesestrategie für die Verbindung Methyl-2,2,2-trinitroethylnitramin (**2**) wurde gefunden und erbrachte **2** unter Einsatz geringerer Mengen an hoch-giftigem Nitroform. Die Verbindung wurde charakterisiert und ihre Molekülstruktur aufgeklärt.

Die Detonationsparameter der Verbindung wurden aus literaturbekannten quantenchemischen Werten (B3LYP6/31-G\*-Niveau) der Bildungsenthalpie mit Hilfe des EXPLO5-Computerprogrammes berechnet und lassen einen brisanten Explosivstoff erwarten. Allerdings ist die Verbindung zu schlagempfindlich, als dass sie praktisch anwendbar wäre.

Ausgehend von der bekannten Verbindung **3** gelang des Weiteren die Synthese des bislang unbekanntes Nitrato-Nitramins KBX, welches vollständig charakterisiert und strukturell mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse beschrieben wurde. Die mit Hilfe der Bombenkalorimetrie bestimmte Verbrennungswärme der nahe bei Raumtemperatur schmelzenden Verbindung lässt Berechnungen mit dem EXPLO5-Computerprogramm zufolge einen Explosivstoff mit einer Detonationsgeschwindigkeit knapp unter der von RDX erwarten. Die sehr geringe Schlagempfindlichkeit von flüssigem KBX ( $< 0.5$  J) ist allerdings außerordentlich hoch, weshalb die Senkung der Empfindlichkeit von KBX in binären und ternären energetischen Zubereitungen mit Ammoniumnitrat bzw. Ammoniumnitrat und Harnstoff untersucht wurde. Binäre Mischungen mit Ammoniumnitrat erbrachten dabei keine signifikante Desensibilisierung gegenüber der reinen Komponente, die experimentell untersuchte Zubereitung von KBX mit Ammoniumnitrat und Harnstoff hingegen zeigte sich als nicht schlagempfindlich ( $E_{dr} = 40\text{--}45$  J), jedoch wurde diese Empfindlichkeitssenkung mit einer Minderung der Leistung des Explosivstoffs teuer erkauft.

Die Synthese neuartiger Nitratoalkylnitramine wurde versucht, erbrachte jedoch zumeist die bereits bekannte Verbindung **3** und die Verbindungen **i–iv** lediglich als unreine und schwer abtrennbare Nebenprodukte. Auf dem untersuchten Weg war damit die Synthese eines neuartigen, gering empfindlichen, leicht und wirtschaftlich herstellbaren Explosivstoffs nicht geglückt.

## 5. Experimenteller Teil

Kaliumnitroformat, Methyl-2,2,2-trinitroethylnitramin und Bis(1,3-dinitratoprop-2-yl)-nitramin (**KBX**) sind extrem schlagempfindliche Primärexplosivstoffe. Bei der Synthese der Verbindungen und beim Umgang mit ihnen sind daher geeignete Schutzmaßnahmen zu treffen.

### 5.1. Kaliumnitroformat

Kaliumhydroxid (0.24 g, 4 mmol) wurde in Ethanol (3 mL) gelöst und unter Eiskühlung mit Tetranitromethan (0.82 g, 4 mmol)<sup>[20]</sup> versetzt. Der dabei gebildete Feststoff wurde abfiltriert und mit Ethanol (1 mL) und Diethylether (3×1 mL) gewaschen. Nach Trocknen an der Raumluft wurden 0.62 g (76 %) Kaliumnitroformat als gelber Feststoff erhalten. Bei Raumtemperatur zerfällt die Verbindung auch ohne Lichteinwirkung zu Kaliumnitrat.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 1506 m, 1490 m, 1256 s ( $\nu_{\text{sym}}$  NO<sub>2</sub>), 1165 m, 871 w, 788 m, 730 m.

Raman (400 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 1394 (39), 1272 (100), 1245 (22), 1167 (10), 874 (34), 794 (13), 719 (9), 467 (10), 257 (14).

### 5.2. Methyl-2,2,2-trinitroethylnitramin (2)

Chlormethylmethylnitramin (48 mg, 0.38 mmol) wurde langsam zu einer eisgekühlten Suspension von Kaliumiodid (15 mg, 0.10 mmol) und Kaliumnitroformat (54 mg, 0.28 mmol) in Aceton (2 mL) gegeben. Die Suspension wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann filtriert und das Filtrat nach Zugabe von Wasser (10 mL) mit Dichlormethan (5×10 mL) extrahiert. Das organische Extrakt wurde nach Trocknen über Magnesiumsulfat eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch (Dichlormethan) aufgetrennt. Das Produkt (20 mg, 30 %) wurde als farbloser Feststoff in der ersten Fraktion ( $R_f$ (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 0.63) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.48 (s, 2 H; CH<sub>2</sub>), 3.49 (s, 3 H; CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 128.0 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 54.0 (CH<sub>2</sub>), 40.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -33.1 (NNO<sub>2</sub>), -35.3 (CNO<sub>2</sub>) ppm.

### 5.3. Bis(1,3-dihydroxyprop-2-yl)amin (3)

Nach <sup>[14]</sup> wurde Dihydroxyaceton-Dimer (56 g, 319 mmol) mit Ammoniumchlorid (5.7 g, 106 mmol) in einem 2 L-Rundkolben in Methanol (800 mL) und Eisessig (80 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von Natriumcyanoborhydrid (20 g, 318 mmol) wurde die Lösung 20 Stunden lang bei Raumtemperatur innig gerührt. Nach Zugabe von Salzsäure (2 M, 200 mL) wurde die Lösung für weitere vier Stunden gerührt.

Die Lösung wurde im Unterdruck eingeeengt und der viskose Rückstand wurde in Methanol (200 mL) aufgenommen. Ungelöst zurückbleibender Niederschlag wurde abfiltriert und verworfen, das Filtrat wurde wiederum im Unterdruck eingeeengt. Das erhaltene braune Öl wurde im Vakuum destilliert und erbrachte **3** als einzige Fraktion ( $K_p$  = 135 °C, 0.7 mbar). Es wurden 33 g (64 %) **3** als leicht gelbes, viskoses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 3.67 (m, 1 H; CH), 3.54 (m, 2 H; CHH), 3.46 (m, 2 H; CHH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 72.2 (CH), 62.8 (CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = -362 (NH) ppm.

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3284 s, 2934 m, 2879 m, 1416 w, 1330 w, 1212 w, 1107 m, 1029 s, 992 m, 922 w, 850 w, 667 w.

Raman (400 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3327 (28), 2986 (74), 2937 (87), 2887 (92), 2200 (25), 2136 (26), 2076 (25), 1843 (34), 1467 (100), 1261 (58), 1059 (86), 977 (36), 923 (51), 850 (96), 823 (67), 677 (39), 489 (79), 417 (64).

Elementaranalyse: Berechnet ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_4$ ), gefunden (%): C 43.6, 38.1; H 9.2, 8.7; N 8.5, 0.6.

#### 5.4. Bis(1,3-dinitratoprop-2-yl)nitramin (KBX)

Salpetersäure (100 %ig, 1.8 mL, 41 mmol) wurde unter Eiskühlung in Essigsäureanhydrid (4.4 mL, 46 mmol) vorgelegt. Nach langsamer Zugabe einer Lösung von Bis(1,3-dihydroxyprop-2-yl)amin (0.96 g, 5.8 mmol) in Eisessig (2.3 mL, 41 mmol) wurde die Eiskühlung entfernt und die Reaktionslösung 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Zugabe von Wasser (25 mL) wurde die Reaktionslösung mit Dichlormethan ( $8 \times 25$  mL) extrahiert. Wässrige und organische Phasen wurden mit Natriumcarbonat gesättigt, die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan ( $4 \times 25$  mL) erneut extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser (25 mL) gewaschen und nach Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum eingeeengt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Dichlormethan) erbrachte 1.6 g (72 %) KBX als schwach gelbliches Öl. Aus einer gesättigten Lösung von KBX in Dichlormethan konnten durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan Kristalle zur Strukturbestimmung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.52 (m, 1 H; CH), 4.82 (m, 2 H; CHH), 4.66 (m, 2 H; CHH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 74.7 (CH), 68.0 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -49.1 ( $\text{NO}_2$ ), -49.2 ( $\text{ONO}_2$ ) ppm.

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3025 w, 2965 w, 2914 w, 2852 w, 1631 vs, 1526 w, 1292 m, 1267 vs, 1086 w, 1015 m, 896 w, 824 s, 751 m, 699 w, 625 w.

Raman (400 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2986 (100), 2774 (13), 1647 (18), 1457 (17), 1292 (56), 857 (41), 555 (17).

Elementaranalyse: Berechnet ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_{14}$ ), gefunden (%): C 18.5, 20.7; H 2.6, 2.7; N 21.5, 18.7.

DSC (Kristalle):  $F_p$ : nahe 25 °C, Zersetzungspunkt: > 165 °C

$K_{ow}$  = 172.4

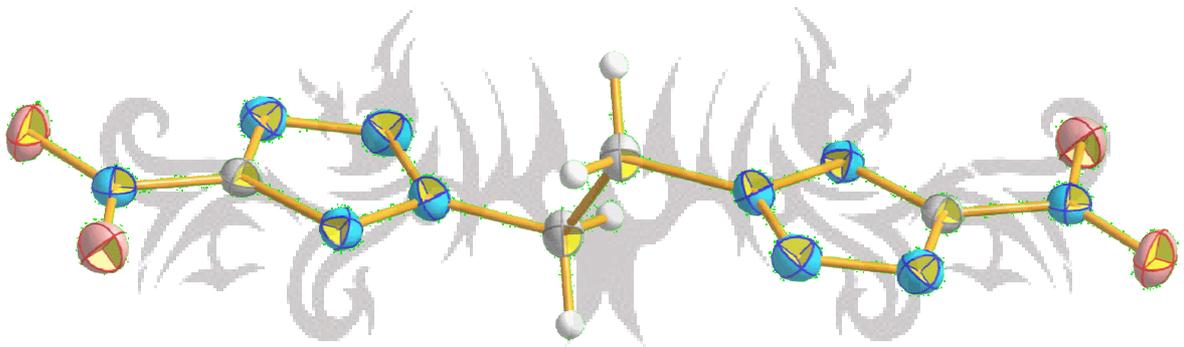
$E_{dr}$  < 0.5 J (flüssig),  $F_r$  < 353 N

## Literatur

- [1] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, G. Spieß, F. X. Steemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1244-1246.
- [2] K. F. Müller, R. H. Renner, W. H. Gilligan, H. G. Adolph, M. J. Kamlet, *Combust. Flame* **1983**, *50*, 341-349.
- [3] I. S. Shvartz, M. M. Krayushkin, V. V. Sevost'yanova, V. N. Yarovenko, *Russ. Chem. Bull.* **1979**, *28*, 1000-1002.
- [4] H. Feuer, W. A. Swarts, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1455-1457.
- [5] H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1792-1793.
- [6] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [7] M. J. Kamlet, in *6th Proc. Symp. Int. Detonation*, **1976**, Off. Nav. Res. Techn. Rep., ACR (US), 312-322.
- [8] C. B. Storm, J. R. Stine, J. F. Cramer, (Aufl.: S. N. Bulusu), Kluwer Academic, Dordrecht, **1990**, p. 623.
- [9] J. Edwards, C. Eybl, B. Johnson, *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, *100*, 713-719.
- [10] M. Suceška, *EXPLOS Program*, Zagreb, HR, 2005.
- [11] P. W. Cooper, *Explosive Engineering*, Wiley-VCH, New York, **1976**.
- [12] A. N. Gafarov, L. N. Punegova, G. A. Marchenko, E. I. Loginova, S. S. Novikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1980**, 405-407.
- [13] W. Plesch, M. Wiessler, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1494-1503.
- [14] D. A. Scott, T. M. Krulle, M. Finn, R. J. Nash, A. L. Winters, N. Asano, T. D. Butters, G. W. J. Fleet, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7581-7584.
- [15] E. Felder, S. Bianchi, H. Bollinger (Eprova A.-G., Switz.), EP 0 025 083 A3, **1981**.
- [16] Recommendations on the Transport of Dangerous Goods: Tests and Criteria, United Nations, NY, **1990**.
- [17] EG A.14: Prüfverfahren nach Anhang I Teil A.14 der Richtlinie 92/69/EWG der Kommission vom 31. Juli 1992 zur Siebzehnten Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt (ABl. EG Nr. L 383 A S.1 (S.87)), **1992**.
- [18] NATO Standardization Agreement 4489 (STANAG 4489), Explosives, Impact Sensitivity Tests, **1999**.
- [19] S. Horii, H. Fukase, T. Matsuo, Y. Kameda, N. Asano, K. Matsui, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 1038-1046.
- [20] F. D. Chattaway, *Chem. News J. Ind. Sci.* **1910**, *102*, 307-308.



# 1,2-Bistetrazolylethan-Derivate



*Kein Plan überlebt die erste Feindberührung.*



Carl von CLAUSEWITZ  
(\* 1. Juli 1780, † 16. November 1831)  
Preußischer General, Heeresreformer und  
Militärtheoretiker



# 1,2-Bistetrazolylethan-Derivate

Das Kapitel „1,2-Bistetrazolylethan-Derivate“ befasst sich mit der Synthese Tetrazol-basierter Explosivstoffe, in denen zwei Tetrazol-Einheiten durch eine Ethylen-Einheit verbrückt sind. Dazu wurden Salze des 5-Nitro- und 5-Aminotetrazols mit 1,2-Dibromethan umgesetzt. Die Produkte wurden charakte-

riert und ihre energetischen Eigenschaften untersucht. Neben Versuchen zur Synthese einer Ethylen-Verbrückung zwischen 5-Nitro- und 5-Aminotetrazol wird als weiteres Beispiel energetischer Ethylen-verbrückter Tetrazol-Verbindungen 1,2-Bis(5-nitroimino-1*H*-tetrazol-1-yl)ethan vorgestellt.

## 1. Einleitung

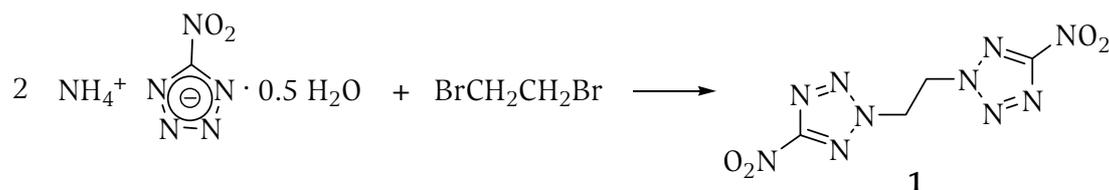
Die Reaktivität von 5-Nitro-2*H*-tetrazol bzw. der 5-Nitrotetrazolate macht ein weites Feld energetischer Verbindungen zugänglich, wie auch in der vorliegenden Arbeit in mehreren kovalenten Verbindungen gezeigt wurde. Diese Reaktivität, insbesondere die Möglichkeit, das 5-Nitrotetrazolat-Anion als Nucleophil in Substitutionsreaktionen einzusetzen, erlaubt zum einen die Kombination der 5-Nitrotetrazol-Einheit mit weiteren energetischen Gruppen, z.B. Alkylnitramin-Gruppen, zum anderen aber auch eine Verknüpfung des 5-Nitrotetrazols mit nicht energetischen Funktionalitäten. Dabei scheint die Anknüpfung eines Elektrophils an den Tetrazolring bei 5-Nitrotetrazol in 2-Position bevorzugt zu sein, einschließlich der Säure 5-Nitro-2*H*-tetrazol werden ausschließlich 5-Nitro-2*H*-tetrazol-2-yl-Verbindungen gefunden. Die Umsetzung von 5-Nitrotetrazolat mit 1,2-Dibromethan erbringt nach <sup>[1]</sup> ausschließlich 2-(2-Bromethyl)-5-nitro-2*H*-tetrazol – auf ähnliche Weise wird auch das Nitril 2-(Cyanomethyl)-5-nitro-2*H*-tetrazol dargestellt, welches weiter zu der interessanten energetischen Verbindung 2-(1*H*-Tetrazol-5-ylmethyl)-5-nitro-2*H*-tetrazol umgesetzt werden kann.

Darüber hinaus können aber auch Tetrazol-Ringsysteme durch Ethylen-Verbrückungen verbunden werden. Die damit zugänglichen Verbindungen könnten interessante energetische Eigenschaften aufweisen. In der vorliegenden Arbeit sollen Ethylen-verbrückte Nitro-, Amino- und Nitroimino- funktionalisierte Tetrazole untersucht werden.

## 2. 1,2-Bis(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan (**1**)

### 2.1. Synthese und Charakterisierung

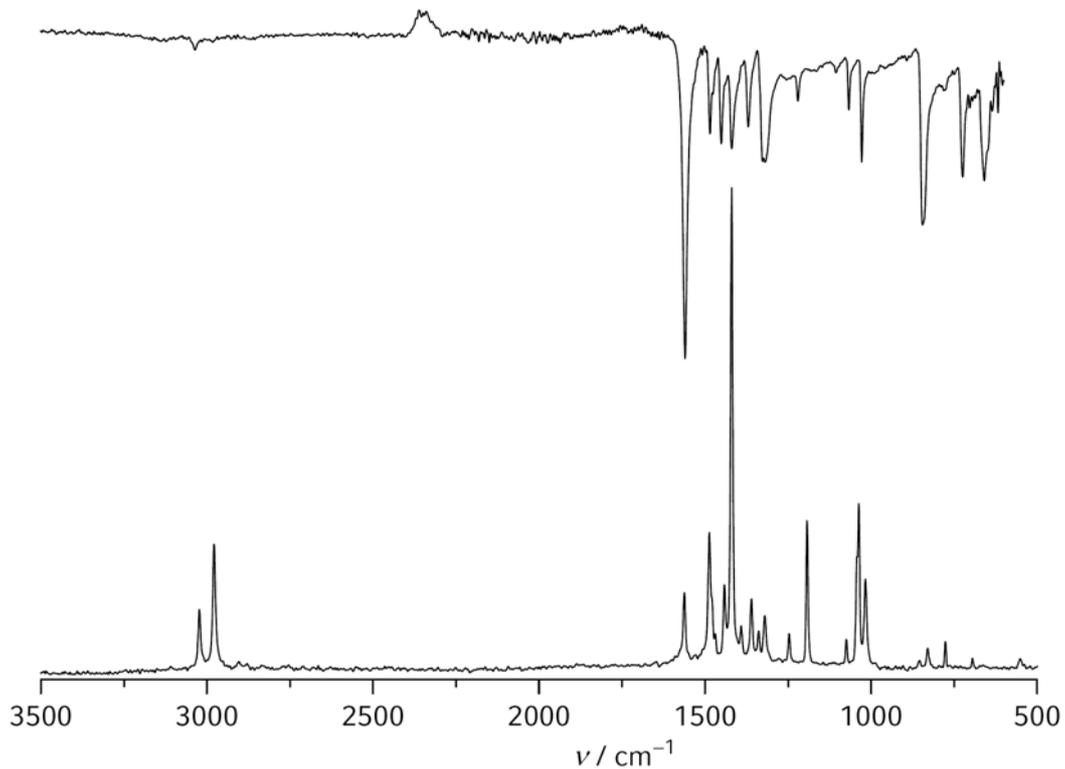
Umsetzung von Ammonium-5-nitrotetrazolat oder dessen Wasser-Addukt mit 1,2-Dibromethan erbringt 1,2-Bis(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan (**1**) in Ausbeuten von bis zu 64 % als farblosen Feststoff (Schema 1). Die Ethylen-Verbrückung wird ausschließlich in Gestalt einer N2,N2'-Verbrückung gefunden.



**Schema 1.** Synthese von **1**

In Kernresonanzspektren erschienen die chemisch und magnetisch äquivalenten CH<sub>2</sub>-Einheiten als Resonanzen bei 5.78 ppm (<sup>1</sup>H-NMR, deuteriertes Aceton) und 53.0 ppm (<sup>13</sup>C-NMR), die Resonanz des Tetrazol-Kohlenstoffkerns ist bei 166.5 ppm mit geringer Intensität feststellbar. Die intensivste Resonanz des <sup>14</sup>N-Kernresonanzspektrums von **1** ist die der Nitrofunktionalitäten bei –35 ppm, das Tetrazol-Ringsystem zeigt sich in Resonanzen bei 8, –39 und –95 ppm. Die breite Resonanz bei 8 ppm ist dabei basierend auf NMR-Untersuchungen anderer 5-Nitrotetrazol-Verbindungen<sup>[2, 3]</sup> den Stickstoffkernen der 3-Position der Tetrazolringe, die scharfe Resonanz bei –39 ppm den Stickstoffkernen der 4-Position und die breite Resonanz bei –98 ppm den Stickstoffkernen der 2-Position zuzuordnen. Die bei ca. –80 ppm erwartete Resonanz der Stickstoffkerne der 1-Position wurde nicht beobachtet.

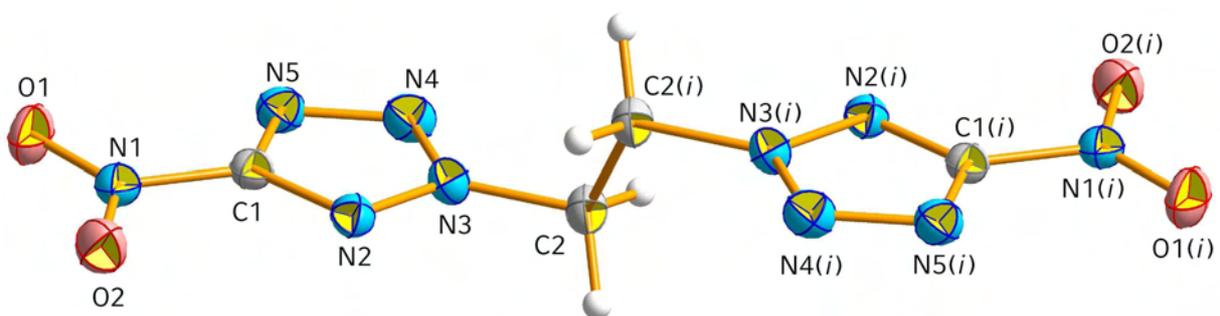
In IR-Schwingungsspektren (Abbildung 1) zeigen sich die Nitrofunktionalitäten von **1** in intensiven Banden bei 1560 (asymmetrische Streckschwingung) und 845 cm<sup>-1</sup> (C–N-Streckschwingung), welche auch im Raman-Spektrum feststellbar sind. Die Schwingungen der Tetrazolringe sind als Banden bei 1067 und 1028 cm<sup>-1</sup> im Infrarotspektrum der Verbindung sichtbar. Die Deformationsschwingungen der CH<sub>2</sub>-Einheiten erscheinen in dem für Stickstoff-verknüpfte CH<sub>2</sub>-Einheiten typischen Bereich als Banden bei 1485 und 1319 cm<sup>-1</sup>, ihre Scherschwingung wird als Bande bei 1451 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Im Raman-Spektrum von **1** wird die symmetrische Deformationsschwingung der NCH<sub>2</sub>-Einheit als intensivste Bande bei 1419 cm<sup>-1</sup> gefunden, die C–H-Streckschwingungen treten als Banden bei 3022 und 2978 cm<sup>-1</sup> zutage. Die Scherschwingung der CH<sub>2</sub>-Einheiten ist als Bande bei 1441 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, die Banden der Deformationsschwingungen der Tetrazolringe erscheinen bei 1074 und 1036 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 1.** Schwingungsspektren von **1** (oben: IR, unten: Raman)

## 2.2. Strukturelle Eigenschaften

Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 1, Tabelle 1). Die asymmetrische Einheit wird von einer Hälfte des Moleküls gebildet, welche durch Inversion an der Mitte der C—C-Bindung in die andere Hälfte des Moleküls überführt werden kann.



**Abbildung 1.** Molekulare Struktur von **1**

Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1—N2 1.3146(14), C1—N5 1.3321(15), C1—N1 1.4469(15), C2—N3 1.4561(14), C2—C2(*i*) 1.523(2), N1—O1 1.2201(13), N1—O2 1.2224(13), N2—N3 1.3247(13), N3—N4 1.3283(14), N4—N5 1.3184(14), N2—C1—N5 115.49(10), N2—C1—N1 122.23(10), N5—C1—N1 122.24(10), N3—C2—C2(*i*) 109.09(11), O1—N1—O2 125.36(11), O1—N1—C1 117.30(10), O2—N1—C1 117.34(10), C1—N2—N3 99.59(9), N2—N3—N4 114.52(9), N2—N3—C2 122.66(10), N4—N3—C2 122.82(9), N5—N4—N3 105.82(9), N4—N5—C1 104.58(10); *i* = 1 - *x*, 2 - *y*, 2 - *z*.

Tabelle 1. Strukturdaten von **1**

Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse / g/mol	256.14
Temperatur / K	200
Kristalldimensionen / mm	0.30 × 0.25 × 0.10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> / Å	5.3517(3)
<i>b</i> / Å	6.2807(3)
<i>c</i> / Å	14.0291(8)
$\beta$ / °	98.576(6)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	466.28(6)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.8244(2)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.161
<i>F</i> (000)	260
$\theta$ -Bereich / °	3.84–30.00
Index-Bereiche	–7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflektionen, gemessen	1237
Reflektionen, eindeutig	831 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 2.2 %)
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0310 / 0.0767
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.0467 / 0.0837
Daten/Beschränkungen/Parameter	1237 / 0 / 82
GOOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	0.943
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	0.156 / –0.283

Bindungslängen und -winkel werden in den erwarteten Bereichen gefunden, die C2—N3-Bindung ist mit 1.4561(14) Å unwesentlich kürzer als der Erwartungswert (1.493 Å<sup>[4]</sup>). Ebenfalls im Einklang mit der Erwartung steht die Orientierung der 5-Nitrotetrazol-Substituenten zueinander, diese Substituenten nehmen den größtmöglichen Abstand zueinander ein. Die Nitro-Funktionalität liegt in einer Ebene mit dem Tetrazol-Ringsystem.

### 2.3. Energetische Eigenschaften

Die Schlagempfindlichkeit von **1** wurde zu 1 J (> 160  $\mu$ m), die Reibeempfindlichkeit zu 36 N und die Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung zu 0.02 J bestimmt.

Damit ist **1** ein gegenüber Schlag sehr empfindlicher und sehr reibeempfindlicher Primärexplosivstoff.

Das Verhalten der Substanz bei thermischer Belastung wurde mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie untersucht und zeigte einen Schmelzpunkt von 187 °C und exotherme Zersetzung oberhalb 228 °C.

Messungen der Verbrennungswärme von Verbindung **1** mit dem Bombenkalorimeter ergaben als Mittelwert zweier Messungen eine Bildungsenthalpie von  $\Delta_f H^\circ = 608$  kJ/mol und eine Bildungsenergie von  $\Delta_f U^\circ = 2461$  kJ/kg. Mit der Dichte der Verbindung von 1.824 g/cm<sup>3</sup> können mit Hilfe des EXPLO5-Computerprogrammes<sup>[5]</sup> die Detonationsparameter der Verbindung berechnet werden (Tabelle 2).

Zudem wurde die Bildungsenthalpie quantenchemisch auf CBS-4M-Niveau<sup>[6, 7]</sup> zu  $\Delta_f H^\circ = 605.7$  kJ/mol und die Bildungsenergie zu  $\Delta_f U^\circ = 2450.6$  kJ/kg berechnet. Auch diese Werte wurden zur Berechnung der Detonationsparameter von **1** genutzt (Tabelle 2). Die dabei erhaltene Detonationsgeschwindigkeit liegt zwischen den Werten für PETN (8400 m/s<sup>[8]</sup>) und RDX (8750 m/s<sup>[8]</sup>).

**Tabelle 2.** Berechnete Detonationsparameter von **1**

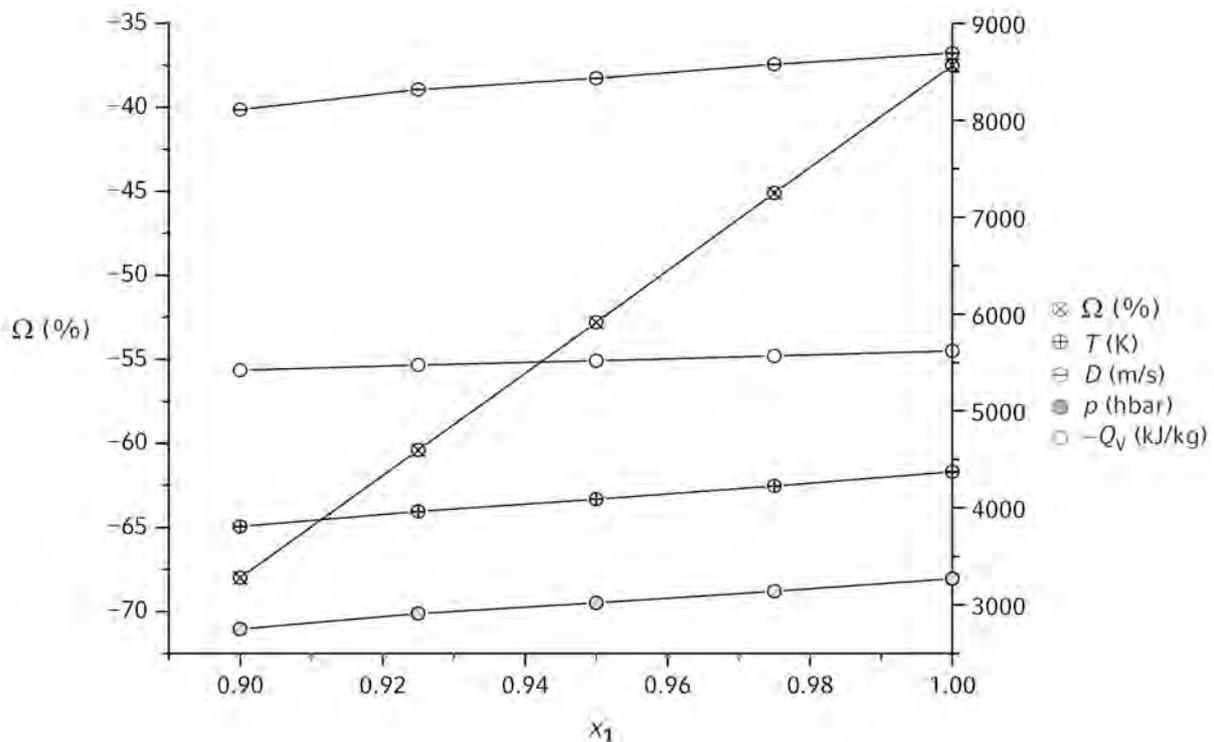
$\Delta_f U^\circ$ (kJ/kg)	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
2461	-37.5	-5607	4416	313	8585
2450.6	-37.5	-5622	4373	327	8694

Durch Beimischung von Paraffin (5 %) wurde versucht, die Empfindlichkeiten der Verbindung zu senken (Tabelle 3). Dabei wurde die Schlagempfindlichkeit um 5.5 J auf  $E_{dr} = 6.5$  J gesenkt, die Reibeempfindlichkeit wurde auf 80 N gesenkt. Die Empfindlichkeit der Zubereitung gegenüber elektrostatischer Entladung wurde auf 0.1 J gesenkt ( $> 160 \mu\text{m}$ ). Damit ist **1** für Synthesen in größerem Maßstab und eventuelle praktische Anwendungen auch in Zubereitungen zu empfindlich.

**Tabelle 3.** Berechnete Detonationsparameter von Zubereitungen von **1** mit Paraffin

$x_1$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)	$E_{dr}$ (J)	$F_r$ (N)	$E_{el}$ (J)
1.000	1.8244	-37.5	-5622	4373	327	8694	1 <sup>b</sup>	36 <sup>b</sup>	0.02 <sup>b</sup>
0.975	1.8060	-45.1	-5569	4226	314	8578			
0.950	1.7877	-52.8	-5520	4090	302	8435	6.5 <sup>b</sup>	80 <sup>b</sup>	0.1 <sup>b</sup>
0.925	1.7693	-60.4	-5475	3964	291	8317			
0.900	1.7510	-68.0	-5421	3808	275	8111			

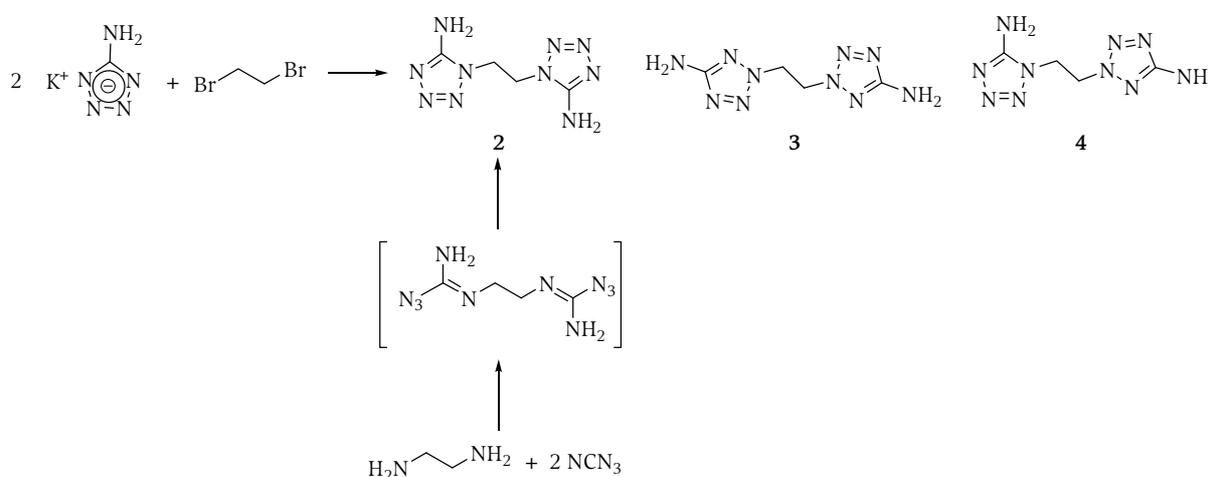
<sup>a</sup>)  $\rho_{\text{Paraffin}} = 1.090 \text{ g/cm}^3$ ; <sup>b</sup>) Korngröße  $> 160 \mu\text{m}$

**Abbildung 2.** Detonationsparameter von Zubereitungen von **1** mit Paraffin

### 3. Ethylen-verbrückte 5-Aminotetrazole (2–4)

#### 3.1. Synthese und Charakterisierung

Die Reaktion von 5-Aminotetrazolaten mit 1,2-Dibromethan in *N,N*-Dimethylformamid erbringt drei isomere Verbindungen 2–4, welche durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden können (Schema 2).<sup>[9]</sup> Alternativ kann auch Reaktion von Ethylendiamin mit Cyanazid zu 2 führen.<sup>[10]</sup> Die Ausbeuten werden dabei mit 70–75 %<sup>[9]</sup> bzw. 84 %<sup>[10]</sup> angegeben. Im Gegensatz zu 1 führt die Ethylen-Verbrückung im Falle des 5-Aminotetrazolats zu N1,N2'-, N1, N1'- und N2,N2'-Verknüpfungen, wobei das Produkt der N1,N2'-Verknüpfung 3 als Hauptprodukt gefunden wird. Hinsichtlich der Gefährlichkeit der giftigen und explosiven Verbindung Cyanazid ist die in dieser Hinsicht gefahrlose Synthese der Verbindungen 2–4 nach<sup>[9]</sup> vorzuziehen.



**Schema 2.** Synthese der Ethylen-verbrückten 5-Aminotetrazole 2–4

Verbindung 2 wurde <sup>1</sup>H-kernresonanzspektroskopisch und infrarotspektroskopisch charakterisiert.<sup>[9]</sup> In deuteriertem Dimethylsulfoxid zeigen sich die Wasserstoffkerne der Ethylenverbrückung als Resonanz bei 4.51 ppm, die Wasserstoffkerne der Amin-Funktionalität erscheint bei 6.75 ppm als breite Resonanz. Im Infrarot-Spektrum werden die Schwingungen der Amin-Funktionalität als Banden bei 3420, 3350, 1640 und 835 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die Banden bei 1595, 1575, 1540, 1525, 1450, 1415, 1290, 1100, 1085, 1070, 1055, 1030 und 1015 cm<sup>-1</sup> wurden den Tetrazolringsystemen zugeordnet. Die Banden bei 2910, 2870, 1380 und 1350 cm<sup>-1</sup> wurden den Schwingungen der CH<sub>2</sub>-Einheiten zugewiesen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgenommenen Schwingungs- und Kernresonanzspektren bestätigen diese Daten.\*

#### 3.2. Strukturelle Eigenschaften

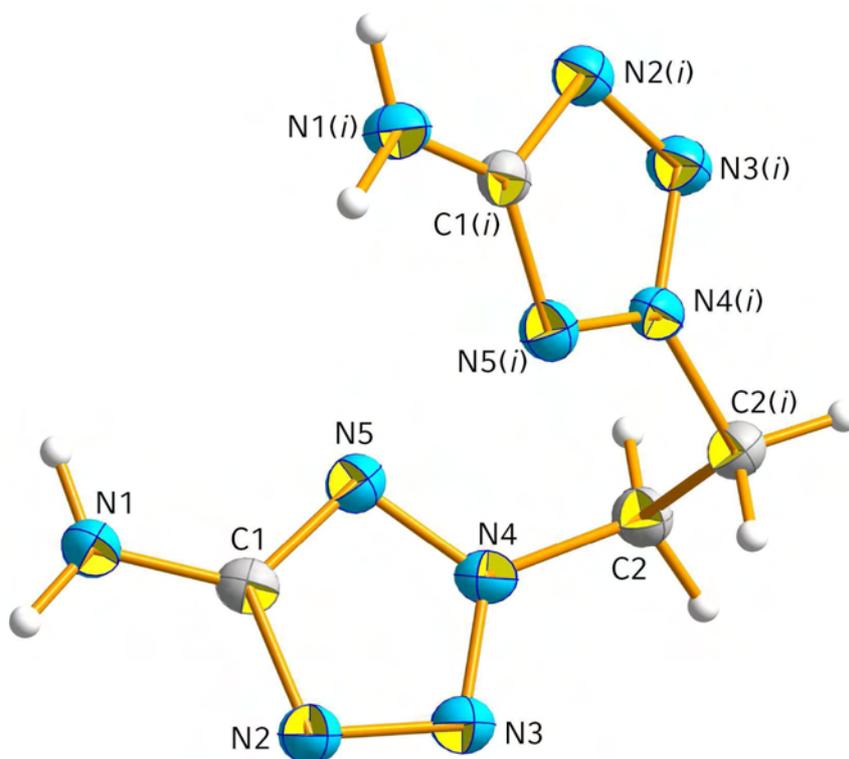
Verbindung 2 wurde noch nicht strukturell charakterisiert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang jedoch die Aufklärung der molekularen Strukturen von 1,2-Bis(5-amino-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan (3, Abbildung 3) und 5-Amino-1-(2-(5-amino-2*H*-tetrazol-2-yl)-ethyl)-1*H*-tetrazol (4, Abbildung 4). Verbindung 3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit vier Formeleinheiten und 4 in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tabelle 4). Die

\*) Da die Verbindungen 2–4 keine explosionsgefährlichen Eigenschaften zeigten, wurden sie in der vorliegenden Arbeit z.T. nicht vollständig charakterisiert sondern lediglich einwandfrei identifiziert.

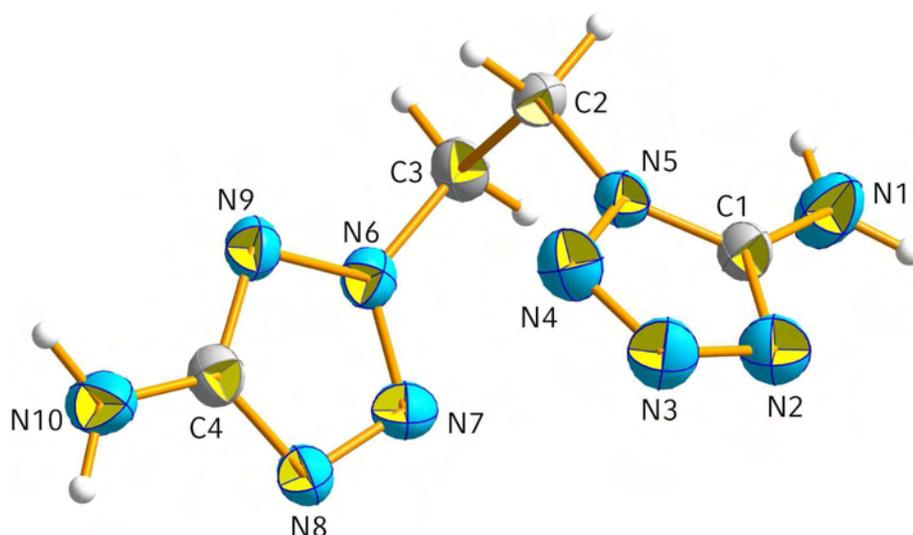
asymmetrische Einheit von **4** wird von einem Molekül gebildet, im Falle von Verbindung **3** besteht die asymmetrische Einheit aus der durch Teilung in der Mitte der C—C-Bindung entstehenden Hälfte des Moleküls. Ein Molekül der Verbindung **3** kann durch Drehung um  $180^\circ$  an der Mitte der C—C-Bindung – ähnlich wie bei **1** beobachtet – aus der asymmetrischen Einheit generiert werden.

Die Tetrazol-Ringsysteme in **3** stehen zueinander parallel und weisen auf dieselbe Seite des Moleküls, dabei zeigen die Amin-Funktionalitäten voneinander und von der Molekülmitte weg. Die beiden Tetrazol-Ringsysteme in **4** sind anders als bei **3** geringfügig gegeneinander verkippt. Daher kann anders als bei **1** oder **3** bei **4** keine Symmetrieeopertaion gefunden werden, welche eine höher symmetrische Raumgruppe zulässt. Intermolekulare oder intramolekulare Wechselwirkungen in Gestalt von Atomabständen, welche kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome sind, konnten weder bei **3** noch bei **4** beobachtet werden. Die C—N-Bindungslängen der Amin-Funktionalitäten an die Tetrazolringe wurden in **4** mit 1.335(4) und 1.362(4) Å gemessen und sind, wie auch die in **3** zu 1.361(3) Å bestimmte C—N-Bindungslänge, damit nahe am Erwartungsbereich für  $Csp^2$ —N-Bindungen (1.336 Å<sup>[4]</sup>). Die Dichten beider Verbindungen sind vergleichbar, auch wenn **3** geringfügig dichter gefunden wurde.



**Abbildung 3.** Molekulare Struktur von **3**

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ): C1—N1 1.361(3), C2—N4 1.455(3), C2—C2(*i*) 1.518(5), N1—C1—N2 123.9(2), N2—C1—N5 112.1(2), N1—C1—N5 124.00(19), N4—C2—C2(*i*)—N4(*i*)  $-61.4(3)$ .  $i = 1 - x, y, 1.5 - z$ .

**Abbildung 4.** Asymmetrische Einheit von **4**

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C2—N5 1.458(4), C2—C3 1.515(4), C3—N6 1.467(3), C1—N1 1.335(4), C4—N10 1.362(4); N9—C4—N8 113.0(3), N9—C4—N10 124.4(3), N8—C4—N10 122.6(3), N5—C1—N2 109.3(3), N5—C1—N1 125.8(3), N2—C1—N1 124.8(3), N5—C2—C3—N6 59.2(3).

**Tabelle 4.** Strukturdaten von **3** und **4**

	<b>3</b>	<b>4</b>
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub>
Molmasse / g/mol	196.17	196.17
Temperatur / K	100	100
Kristalldimensionen / mm	0.20 × 0.05 × 0.03	0.18 × 0.09 × 0.04
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	11.4429(9)	5.9129(6)
<i>b</i> / Å	9.0857(7)	7.6660(7)
<i>c</i> / Å	8.0084(5)	9.9377(10)
$\alpha$ / °	90	77.918(8)
$\beta$ / °	92.638(6)	83.120(8)
$\gamma$ / °	90	73.815(9)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	831.72(17)	422.12(7)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.5667(3)	1.5434(3)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.119	0.117
<i>F</i> (000)	408	204
$\theta$ -Bereich / °	3.78–23.99	3.94–28.82
Index-Bereiche	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –11 ≤ <i>k</i> ≤ 5 –10 ≤ <i>l</i> ≤ 8	–7 ≤ <i>h</i> ≤ 6 –9 ≤ <i>k</i> ≤ 8 –11 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Reflexionen, gemessen	1895	2389
Reflexionen, eindeutig	651 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.027)	1458 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.046)
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0418 / 0.1001	0.0480 / 0.0998
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.0606 / 0.1054	0.1147 / 0.1139
Daten/Beschränkungen/Parameter	651 / 0 / 64	1458 / 0 / 128
GOOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.059	0.813
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	–0.303 / 0.298	–0.187 / 0.276

### 3.3. Energetische Eigenschaften

Die Bildungsenthalpie der bei 226–227 °C schmelzenden Verbindung **2** wurde auf PM3-Niveau zu  $\Delta_f H^\circ = 717.5$  kJ/mol berechnet.<sup>[9]</sup> Bei einer Dichte von 1.567 g/cm<sup>3</sup><sup>[10]</sup> lassen sich mit der aus der Bildungsenthalpie erhaltenen Bildungsenergie  $\Delta_f U^\circ = 3771$  kJ/kg die Detonationsparameter von Verbindung **2** mit Hilfe des EXPL05-Computerprogrammes<sup>[5]</sup> berechnen (Tabelle 2). Die so erhaltene Detonationsgeschwindigkeit ist mit der von PETN (8400 m/s<sup>[8]</sup>) vergleichbar und geringer als die Detonationsgeschwindigkeit von **1**.

**Tabelle 2.** Berechnete Detonationsparameter von **2**

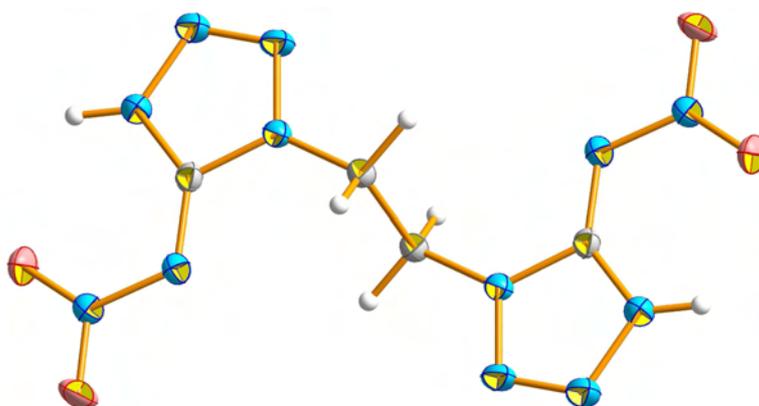
$\Delta_f U^\circ$ (kJ/kg)	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
3771	-97.9	-4457	2985	244	8356

Die Schlagempfindlichkeit eines Gemisches der drei Isomeren (10 % **2**, 17 % **3** und 73 % **4**; Korngröße 500 µm bis 1 mm) wurde experimentell untersucht, dabei konnte selbst bei Belastungen mit 100 J (10 kg, 100 cm) keine explosive Zersetzung der Probe beobachtet werden. Auch in Untersuchungen mit dem Reibetestgerät ( $F_r > 360$  N, Leuchten bei 360 N) zeigte sich das Gemisch unempfindlich, auch Erhitzen in der Bunsenbrennerflamme bewirkt keine explosive Zersetzung. Da in der Regel die Empfindlichkeit einer reinen explosionsgefährlichen Verbindung geringer ist als die Empfindlichkeit von Zubereitungen der Verbindung mit anderen explosionsgefährlichen Komponenten, stellen die Verbindungen **2–4** den experimentellen Ergebnissen der Empfindlichkeit- und Abbranduntersuchungen nach keine explosionsgefährlichen Verbindungen gemäß SprengG dar. Eine Untersuchung der Explosionsfähigkeit der Verbindungen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter unternommen.

## 4. 1,2-Bis(5-nitrimino-1*H*-tetrazol-1-yl)ethan

### 4.1. Synthese und Charakterisierung

Nitrierung von **2** mit 100 %iger Salpetersäure führt zu 1,2-Bis(5-nitrimino-1*H*-tetrazol-1-yl)ethan. Die Verbindung wurde bereits vollständig charakterisiert.<sup>[11]</sup> Dabei konnte die Molekülstruktur der als farblosen Feststoff erhaltenen Verbindung in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle gelöst und verfeinert werden (Abbildung 2). Die asymmetrische Einheit wird wie auch bei **1** von einer Hälfte des Moleküls durch Inversion an der Mitte der C—C-Bindung gebildet, wodurch beide planaren 5-Nitrimino-1*H*-tetrazol-1-yl-Substituenten zueinander parallel ausgerichtet sind. Die Dichte der Verbindung wird als 1.858 g/cm<sup>3</sup> angegeben.



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von 1,2-Bis(5-nitrimino-1*H*-tetrazol-1-yl)ethan<sup>[11]</sup>

### 4.2. Energetische Eigenschaften

Die Schlagempfindlichkeit der Verbindung wird als 10 J ohne Angabe der Korngröße angegeben. Damit ist 1,2-Bis(5-nitrimino-1*H*-tetrazol-1-yl)ethan ein schlagempfindlicher Sekundärexplosivstoff. Die Reibeempfindlichkeit der Verbindung ist nicht bekannt. In Untersuchungen mit der dynamischen Differenzkalorimetrie zeigte sich Zersetzung bei Temperaturen oberhalb 194 °C.<sup>[11]</sup>

Die Bildungsenthalpie der Verbindung wurde auf MP2/6-311++G\*\*-Niveau zu  $\Delta_f H^\circ = 1038.3$  kJ/mol berechnet. Damit ergibt sich eine Bildungsenergie von 3723.5 kJ/kg, womit die Detonationsparameter der Verbindung mit Hilfe des EXPL05-Programmes<sup>[5]</sup> berechnet werden können (Tabelle 3).

**Tabelle 3.** Berechnete Detonationsparameter von 1,2-Bis(5-nitrimino-1*H*-tetrazol-1-yl)ethan

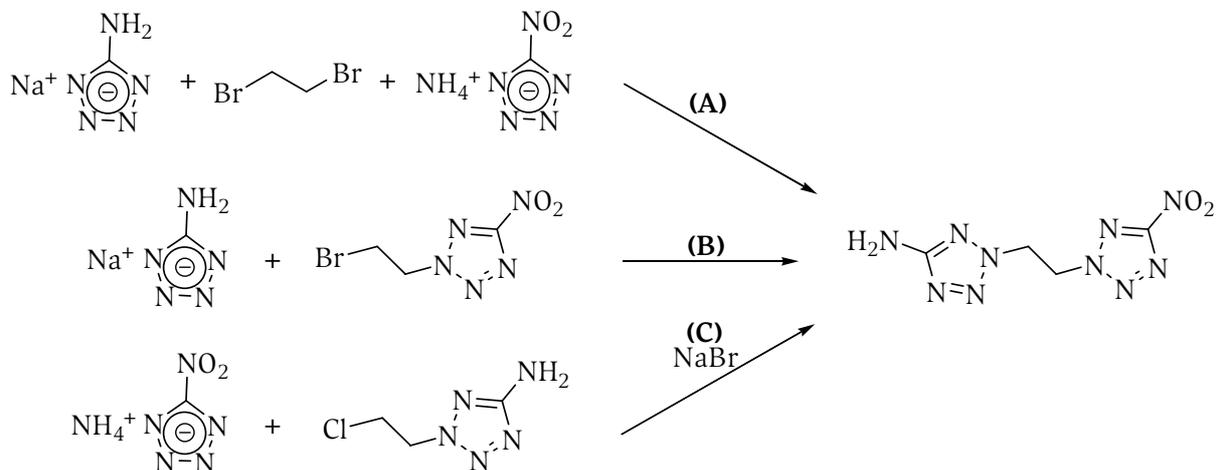
$\Delta_f U^\circ$ (kJ/kg)	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar) <sup>a</sup>	$D$ (m/s) <sup>a</sup>
3723.5	-39.1	-6776	4861	396	9381
				(381.9)	(9329)

<sup>a</sup>) Werte in runden Klammern aus<sup>[11]</sup>.

Die dabei erhaltenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit den publizierten Werten und lassen einen sehr brisanten Explosivstoff erwarten. Die Detonationsgeschwindigkeit von 1,2-Bis(5-nitrimino-1*H*-tetrazol-1-yl)ethan ist der Berechnung zufolge wesentlich größer als die Detonationsgeschwindigkeiten der Nitro- und Amino-Verbindungen **1** bis **4** und mit Hexanitrohexaazaisowurtzitan (HNIW bzw. CL-20, 9400 m/s<sup>[8]</sup>) vergleichbar.

### 5. Versuchte Synthesen von 1-(5-Amino-1*H*-tetrazol-1-yl)-2-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan

Die Ethylen-Verbrückung eines 5-Nitrotetrazol-Ringes mit einem 5-Aminotetrazol-Ring ist prinzipiell auf mehrere Arten vorstellbar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die drei in Schema 2 wiedergegebenen Synthesewege untersucht.



**Schema 2.** Denkbare Synthesewege für 1-(5-Amino-1*H*-tetrazol-1-yl)-2-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan

Die im Hinblick auf die Synthesen der Verbindungen **1** bis **4** naheliegendste Synthese von 1-(5-Amino-1*H*-tetrazol-1-yl)-2-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan erfolgt durch Umsetzung der Salze von 5-Amino- und 5-Nitrotetrazol mit 1,2-Dibromethan (Weg A in Schema 2), dabei werden neben 1-(5-Amino-1*H*-tetrazol-1-yl)-2-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan auch die Verbindungen **1** bis **4** und die zu 1-(5-Amino-1*H*-tetrazol-1-yl)-2-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan isomere Verbindung 1-(5-Amino-2*H*-tetrazol-2-yl)-2-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan erwartet. Experimentell wurde bei einer 16-stündigen Umsetzung bei 80–90 °C in *N,N*-Dimethylformamid jedoch ausschließlich die Bildung von **1** beobachtet.

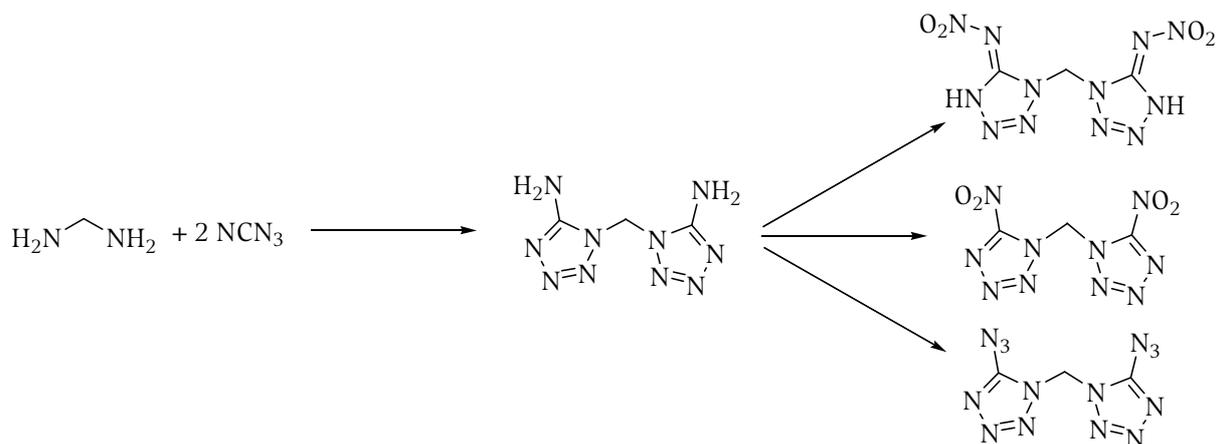
Die Synthese von 1-(5-Amino-1*H*-tetrazol-1-yl)-2-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan durch Umsetzung von 2-(2-Bromethyl)-5-nitro-2*H*-tetrazol mit dem Salz des 5-Aminotetrazols (Weg B in Schema 2) in *N,N*-Dimethylformamid verlief ebenfalls erfolglos. Auch nach achtstündiger Umsetzung bei 80–90 °C konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

Ebenfalls erfolglos waren die Versuche, 1-(5-Amino-1*H*-tetrazol-1-yl)-2-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan durch Umsetzung von 5-Amino-2-(2-chlorethyl)-2*H*-tetrazol mit dem Ammoniumsalz des 5-Nitrotetrazols zu erhalten (Weg C in Schema 2).

Somit bleibt festzuhalten, dass die Bildung „symmetrischer“ Ethylen-verbrückter Tetrazol-Verbindungen mit Nitro- oder Amino-Funktionen in Gestalt der Verbindungen **1** bis **4** gegenüber der Verknüpfung von 5-Aminotetrazol mit 5-Nitrotetrazol deutlich bevorzugt zu sein scheint.

## 6. Ausblick

Zusätzlich zu den in diesem Kapitel vorgestellten Ethylen-verbrückten Tetrazolverbindungen stellen Methylen-verbrückte Tetrazolverbindungen eine interessante Substanzklasse dar. Ihre Synthese erscheint in Anlehnung an <sup>[10]</sup> durch Umsetzung von Methylendiamin mit Cyanazid zu Bis(5-amino-1*H*-tetrazol-1-yl)methan erfolgversprechend (Schema 3). Methylendiamin ist nach <sup>[12]</sup> zugänglich.



**Schema 3.** Synthese methylenverbrückter Tetrazolverbindungen

Bis(5-amino-1*H*-tetrazol-1-yl)methan könnte dann weiter zu den entsprechenden Nitroimino-, Nitro- oder Azido-Verbindungen umgesetzt werden.

Da die resultierenden Verbindungen jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach keine gegenüber den Ethylen-verbrückten Verbindungen gesenkten Empfindlichkeiten erwarten lassen, wurden sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

Desweiteren ist eine Ethylen- oder Acetylen-Verbrückung energetischer Tetrazol-Ringsysteme von Interesse, da eine Empfindlichkeitssenkung dieser Verbindungen im Vergleich zu den Ethyl-verknüpften Analoga durch mesomere Effekte zu erwarten ist. Allerdings wäre eine nucleophile Substitution mit Tetrazolat-Nucleophilen an 1,2-Dihaloethen oder -ethin wenig erfolgversprechend. Eine [3+2]-Cycloaddition bei Reaktion von Cyanazid mit Ethen-1,2-diamin oder Ethin-1,2-diamin (vgl. Schema 2) aufgrund der durch das konjugierte Doppelbindungssystem gesenkte Elektronendichte erscheint ebenfalls ungünstig.

## 7. Fazit

Ausgehend von Ammonium-5-nitrotetrazolat konnte die Verbindung 1,2-Bis(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethan (**1**) hergestellt werden. Verbindung **1** wurde vollständig charakterisiert, ihre molekulare Struktur wurde mit Hilfe der Röntgenbeugung aufgeklärt und ihre energetischen Eigenschaften auf Grundlage bombenkalorimetrischer Messungen und auch quantenchemischer Berechnungen berechnet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse lassen eine Brisanz zwischen der von RDX und der von HMX erwarten. Die sehr hohe Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Schlag und Reibung schrecken jedoch von einer praktischen Anwendung von **1** als neuartiger Explosivstoff ab. Auch Zubereitungen von **1** mit Paraffin lassen nicht auf eine Anwendung von **1** als energetische Komponente in explosiven Zubereitungen hoffen.

Weiterhin wurden Ethylen-verbrückte Derivate des 5-Aminotetrazols untersucht und charakterisiert. Bei zwei isomeren Verbindungen gelang die strukturelle Charakterisierung mit Hilfe der Röntgen-Kristallstrukturanalyse. Die Untersuchung der Explosionsgefährlichkeit der isomeren Verbindungen zeigte auch im Gemisch der Isomeren **2–4** keine explosive Zersetzung unter Einwirkung von Schlag oder Reibung. Damit erscheinen die für **2** publizierten Detonationsparameter fragwürdig. Die weitere Untersuchung der Verbindungen **2–4** als Komponente explosionsfähiger Gemische wurde nicht unternommen und bleibt somit eine Aufgabe bei weiterführenden Untersuchungen.

Die Ethylen-Verknüpfung von 5-Amino- mit 5-Nitrotetrazol wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf drei verschiedene Wege versucht, führte jedoch stets zu den bereits bekannten Verbindungen **1–4**.

Die explosionsgefährliche Verbindung 1,2-Bis(5-nitrimino-1*H*-tetrazol-1-yl)ethan wurde vorgestellt, die Synthese der isomeren Nitrimino-Verbindungen ausgehend von **2–4** bleibt erfolversprechendes Ziel weiterführender Untersuchungen und war nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

## 7. Experimenteller Teil

Verbindung **1** ist eine explosionsgefährliche Substanz. Ihre Synthese und Handhabung macht daher geeignete Vorkehrungen zum Schutz vor Explosionen zwingend erforderlich.

### 7.1. 1,2-Bis(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)ethan (**1**)

In einem 25-mL-Rundkolben wurde Ammonium-5-nitrotetrazolat-Hemihydrat (2.13 g, 15 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (4.4 mL) gelöst und nach Zugabe von 1,2-Dibromethan (2.69 g, 14 mmol) unter Rückfluss bei 80 °C für vier Stunden erwärmt.

Die resultierende Suspension wurde zu Eis (20 mL) gegeben, der dabei ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und im Exsikkator über Blaugel getrocknet. Es wurden 1.22 g (64 %) **1** als farbloser Feststoff erhalten, Kristalle zur Röntgenbeugung wurden aus einer Lösung von **1** in Dichlormethan durch langsames Verdunsten des Lösemittels erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.66 (s; CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 166.5 (C<sub>Tetrazol</sub>), 53.0 (CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -35 (CNO<sub>2</sub>), -98 (Tetrazol-N) ppm.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3036 vw, 1560 vs, 1485 m, 1451 m, 1420 m, 1370 m, 1319 m, 1220 w, 1067 w, 1028 m, 845 s, 724 m, 659 m, 618 w.

Raman (200 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3022 (13), 2978 (26), 1562 (16), 1487 (29), 1441 (18), 1419 (100), 1391 (10), 1360 (15), 1338 (9), 1320 (12), 1246 (8), 1192 (31), 1074 (7), 1036 (35), 1016 (19), 829 (5), 776 (6), 694 (3), 551 (3), 360 (4), 323 (9).

Elementaranalyse: Berechnet (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>), gefunden (%): C 18.8, 18.9; H 1.6, 1.6; N 54.7, 54.3.

$E_{dr}$  = 1 J (> 160  $\mu$ m),  $F_r$  = 36 N (> 160  $\mu$ m),  $E_{el}$  = 0.02 J (> 160  $\mu$ m).

DSC:  $F_p$  = 188 °C,  $T_{dec}$  = 228 °C.

### 7.2. 1,2-Bis(5-aminotetrazolyl)ethan (**2-4**)

Nach <sup>[9]</sup> wurde eine Lösung von Kalium-5-aminotetrazolat (7.3 g, 60 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (20 mL) mit 1,2-Dibromethan (2.2 mL, 25 mmol) versetzt und unter Rückfluß für 16 Stunden bei 120 °C erhitzt.

Die resultierende Suspension wurde filtriert und das Filtrat im Unterdruck bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand (0.92 g, 16 %) wurde durch fraktionierte Umkristallisation nach <sup>[9]</sup> nur ungenügend aufgetrennt. Ein Aliquot (0.13 g) wurde säulenchromatographisch (Aceton/Benzol, 1:1) aufgetrennt und erbrachte drei Fraktionen als farblose Feststoffe:

**3** ( $R_f$  = 0.34; 10 mg, 8 % des Aliquots)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.02 (s, 4 H; NH<sub>2</sub>), 4.85 (s, 4 H; CH<sub>2</sub>) ppm.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3332 s, 3180 m, 2361 w, 2334 w, 1659 w, 1636 m, 1590 m, 1558 s, 1432 m, 1371 w, 1333 w, 1259 m, 1209 s, 1196 s, 1103 m, 1080 m, 1014 s, 948 m, 923 m, 842 w, 792 s, 751 w.

Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3199 (20), 3016 (41), 2972 (100), 1907 (20), 1541 (23), 1433 (28), 1374 (28), 1333 (22), 1198 (19), 1087 (26), 1045 (32), 1017 (34), 778 (24), 611 (18), 460 (25), 383 (20), 250 (22).

**2** ( $R_f$  = 0.15; 7 mg, 5 % des Aliquots)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.72 (s, 4 H; NH<sub>2</sub>), 4.47 (s, 4 H; CH<sub>2</sub>) ppm.

**1** ( $R_f$  = 0.07; 70 mg, 54 %).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.73 (s, 2 H; NH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub> aus 5-Amino-1H-tetrazol-1-yl), 5.99 (s, 2 H; NH<sub>2</sub> aus 5-Amino-2H-tetrazol-2-yl), 4.74 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 2 H; CH<sub>2</sub> an Tetrazol-N2), 4.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 2 H; CH<sub>2</sub> an Tetrazol-N1) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 157.2 (C<sub>Tetrazol</sub> aus 5-Amino-1H-tetrazol-1-yl), 155.9 157.2 (C<sub>Tetrazol</sub> aus 5-Amino-2H-tetrazol-2-yl), 51.3 (CH<sub>2</sub> an Tetrazol-N2), 34.9 (CH<sub>2</sub> an Tetrazol-N1) ppm.

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3425 s, 3321 s, 3164 s, 1657 s, 1633 vs, 1590 vs, 1556 s, 1477 w, 1432 m, 1373 w, 1353 w, 1335 m, 1262 w, 1214 m, 1199 m, 1100 m, 1084 m, 1037 m, 1017 w, 1000 w, 986 w, 949 w, 928 w, 796 m, 774 w, 754 m, 744 m, 684 s.

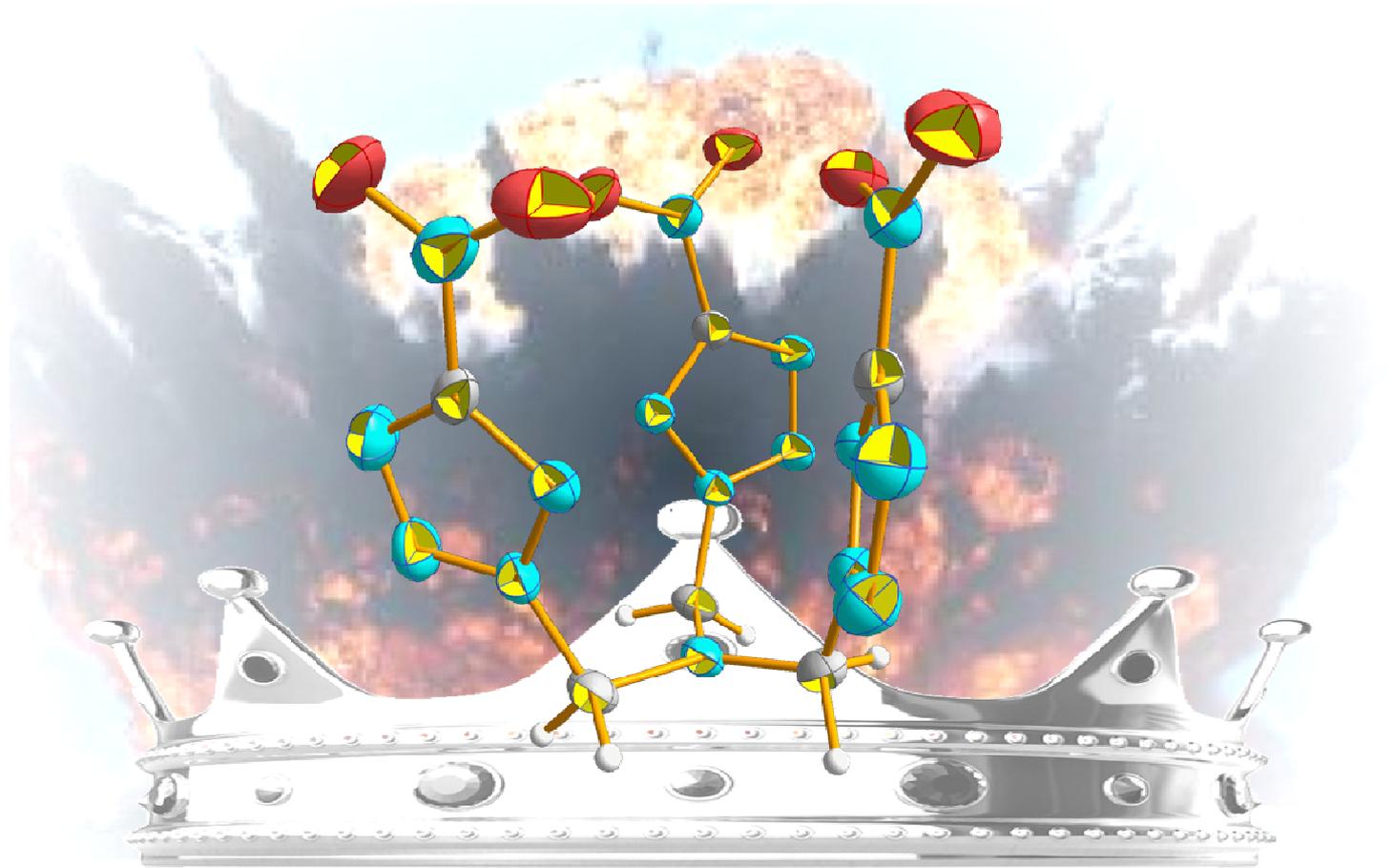
Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3183 (19), 3006 (58), 2972 (66), 2961 (100), 1639 (13), 1591 (28), 1558 (24), 1477 (17), 1434 (34), 1374 (47), 1335 (29), 1284 (43), 1215 (23), 1199 (39), 1136 (23), 1086 (42), 1039 (24), 1017 (52), 989 (23), 950 (21), 777 (74), 667 (15), 630 (27), 453 (19), 312 (41), 234 (19).

$F_p = 210$  °C

## 8. Literatur

- [1] G. I. Koldobskii, D. S. Soldatenko, E. S. Gerasimova, N. R. Khokhryakova, M. B. Shcherbinin, V. P. Lebedev, V. A. Ostrovskii, *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, *33*, 1771-1783.
- [2] T. M. Klapötke, P. Mayer, C. M. Sabate, J. M. Welch, N. Wiegand, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6014-6027.
- [3] C. H. Mirò-Sabatè, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität (München), **2008**.
- [4] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [5] M. Suceška, *EXPL05 Program*, Zagreb, HR, 2005.
- [6] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532-6542.
- [7] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598-2619.
- [8] P. W. Cooper, *Explosive Engineering*, Wiley-VCH, New York, **1976**.
- [9] M. I. Barmin, S. A. Gromova, V. V. Mel'nikov, *Russ. J. Appl. Chem.* **2001**, *74*, 1156-1163.
- [10] Y.-H. Joo, J. M. Shreeve, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4665-4667.
- [11] Y.-H. Joo, J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 572-575.
- [12] R. Ohme, E. Schmitz, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 297-298.

# Energetische Amine



**Our enemies are innovative and resourceful, and so are we. They never stop thinking about new ways to harm our country and our people, and neither do we.**



George Walker BUSH  
(\* 6. Juli 1946)  
43. Präsident der Vereinigten Staaten von  
Amerika (2001–2009)



# Energetische Amine

Das Kapitel „Energetische Amine“ zeigt ausgehend vom in dieser Arbeit erstmalig strukturell charakterisierten Tris(chlor-methyl)amin einfache aber nichts desto weniger beeindruckend energetische Amine. Diese werden sowohl strukturell wie auch energetisch charakterisiert, bevor im zweiten Abschnitt des Kapitels

die schwereren homologen Verbindungen, welche formell von Triethylamin abgeleitet werden können, behandelt werden. Schließlich werden neue energetische Verbindungen, welche formal als Abkömmlinge des *tert*-Butylamins angesehen werden können, vorgestellt.

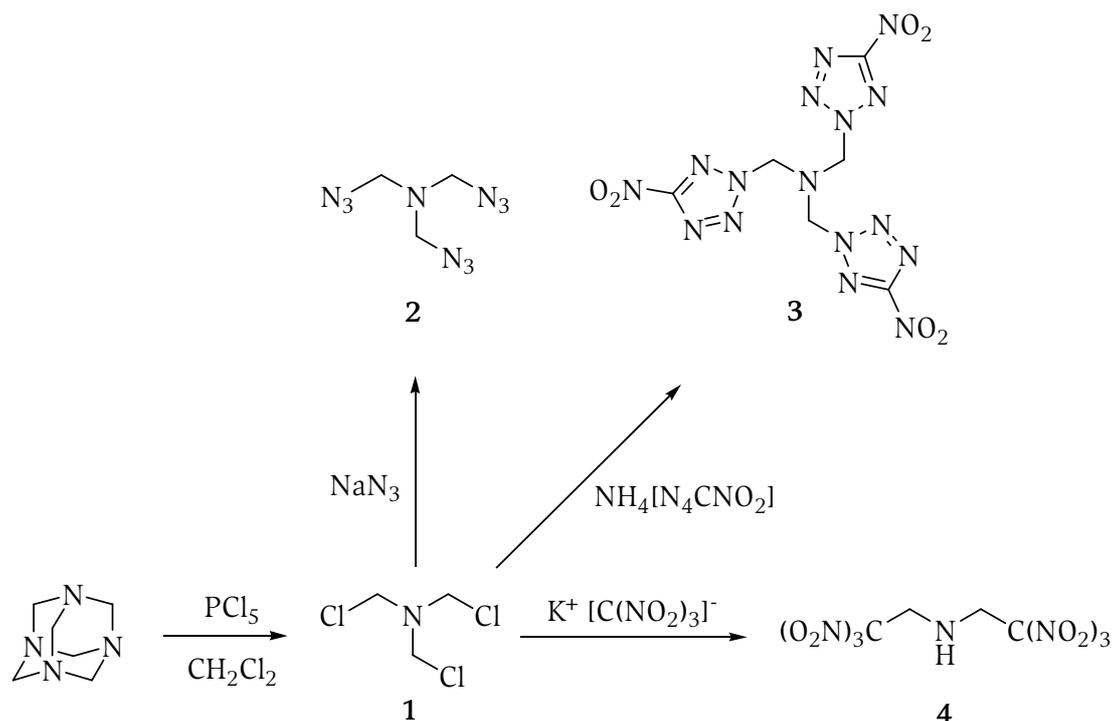
## 1. Energetische Trimethylamin-Derivate

### 1.1. Einleitung

Bei der Synthese stickstoffreicher Verbindungen liegt es nahe, von Verbindungen auszugehen, welche bereits einen gewissen Stickstoffanteil aufweisen, und diese dann noch weiter mit stickstoffreichen Funktionalitäten zu derivatisieren. Die einfachsten stickstoffreichen Verbindungen der organischen Chemie stellen sicherlich die Amine dar, deren einfachster tertiärer Vertreter das Trimethylamin ist. Durch Funktionalisierung mit immer stickstoffreicheren Substituenten gelingt hier der Brückenschlag von organischer zu anorganischer Chemie, sobald der Anteil der stickstoffreichen Funktionalitäten den Kohlenwasserstoff-Anteil der Verbindung überholt.

Dieser Brückenschlag gelang bereits mit der Synthese des nicht-energetischen Tris(trifluormethyl)amins, welches strukturell mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht wurde.<sup>[1, 2]</sup> Dabei wurde eine ungewöhnlich planare Gestalt des Aminzentrums entdeckt. Die in der jüngeren Untersuchung<sup>[1]</sup> gefundenen C—N—C'-Winkel von 117.9(4)° sind deutlich höher als erwartet. Werte wie 110.9(4)°<sup>[3]</sup> in Trimethylamin werden als für pyramidale NC<sub>3</sub>-Einheiten typisch angesehen. Die Summe der C—N—C'-Winkel am Aminzentrum sollte für planare Geometrie bei 360° und für pyramidale Geometrie bei 330° zu finden sein.

Neben der Untersuchung, ob in dreifach substituierten Trimethylamin-Derivaten, N(CH<sub>2</sub>X)<sub>3</sub>, ebenfalls eher planare Amin-Zentren gefunden werden, soll natürlich auch versucht werden, energetische Amine geringer Sensitivität darzustellen. Dazu wurde als Ausgangsverbindung Trischlormethylamin (**1**) gewählt und neue Substituenten mittels nucleophiler Substitution eingeführt (Schema 1).



**Schema 1.** Gang der Untersuchungen zu energetischen Trimethylamin-Derivaten

## 1.2. Tris(chlormethyl)amin (1)

Als Ausgangsverbindung für die Synthesen energetischer Trimethylamin-Derivate wurde Tris(chlormethyl)amin, das einzige bislang bekannte Tris(halogenomethyl)amin gewählt.

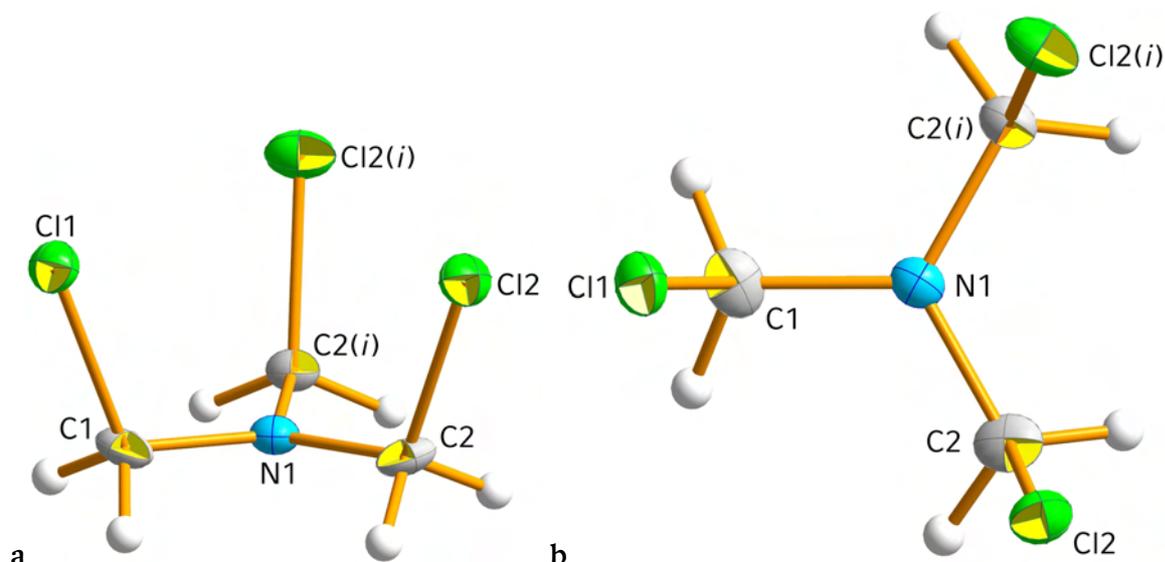
### 1.2.1. Synthese und Charakterisierung

Tris(chlormethyl)amin kann durch Chlorierung von Urotropin mittels Phosphorpentachlorid erhalten und durch Sublimation im Vakuum aufgereinigt werden.<sup>[4]</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang die vollständige Charakterisierung dieser bekannten Verbindung.

In Kernresonanzspektren in deuteriertem Chloroform erscheint die Verbindung als Resonanz bei 5.12 ppm ( $^1\text{H}$ ), 64.7 ppm ( $^{13}\text{C}$ ) und als verbreiterte Resonanz bei  $-306$  ppm ( $^{14}\text{N}$ ). Im Raman-Spektrum zeigen sich charakteristische Banden der C—H-Streckschwingungen bei 3044, 2989 und 2938  $\text{cm}^{-1}$ , die symmetrische Deformationsschwingung wird für substituierte Methylamine typisch bei 1440  $\text{cm}^{-1}$  und bei 1387  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Ebenso charakteristisch zeigen sich C—N-Streckschwingungen bei 1274 und 1146  $\text{cm}^{-1}$ , die Banden der C—Cl-Streck- und der C—Cl-Deformationsschwingungen werden bei 657 bzw. 263  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. Hinweise auf das Hydrolyseprodukt Urotropin oder andere Hydrolyseprodukte wurden nicht erhalten, die Untersuchung der Substanz mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wurde aufgrund der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindung unterlassen.

### 1.2.2. Strukturelle Eigenschaften

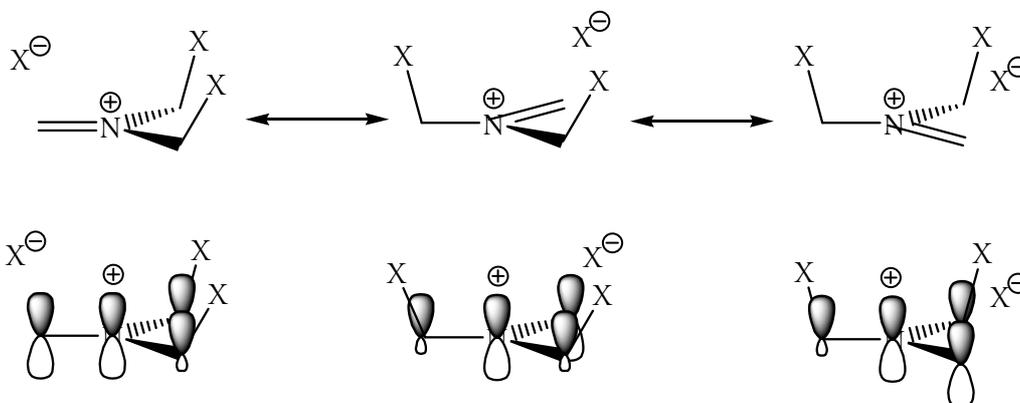
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang die Aufklärung der bislang unbekanntes Kristallstruktur von 1. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit zeigt lediglich zwei Drittel des Moleküls, eine Chlormethylen-Einheit wird symmetriegeneriert (Abbildung 1, Tabelle 1).



**Abbildung 1.** Asymmetrische Einheit von **1**

a) Seitenansicht, b) Draufsicht. Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1—C1 1.841(3), C1—N1 1.409(4), N1—C2 1.411(2), C2—Cl2 1.858(2), C1—C1—N1 114.57(19), C1—N1—C2 119.63(13), N1—C2—Cl2 114.35(16).  $i = x, \frac{1}{2} - y, z$ .

Auffällig sind die nahezu planare Geometrie am Amin-Zentrum und die Barhocker-ähnliche aynklinale Anordnung der Chloratome auf einer Seite des Moleküls. Die  $C_3$ -Symmetrie des Moleküls bewirkt zwei gleiche C—N—C'-Winkel, im Hinblick auf die Meßgenauigkeit sollten alle C—N—C'-Winkel jedoch als gleich groß angesehen werden. Die C—N-Bindungen sind signifikant kürzer (1.409(4) und 1.411(2) Å) als für gewöhnliche  $Csp^3$ —N-Bindungen erwartet (1.469 Å<sup>[5]</sup>). Daraus kann auf einen partiellen Doppelbindungscharakter der N—C-Bindungen bzw. eine Immonium-Resonanz ( $(ClCH_2)_2N^+=CH_2$ ) geschlossen werden:



Damit erklärt sich auch die Tatsache, dass mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie der Stickstoff-Kern des Amin-Zentrums zu beobachten war. Für positiv geladene Amin-Stickstoffkerne oder Amin-Stickstoffkerne mit positiver Teilladung sind nämlich Resonanzen im Gegensatz zu neutralen Aminen in  $^{14}N$ -NMR-Spektren beobachtbar.

Mit der Resonanz in Einklang steht auch die Beobachtung deutlich längerer C—Cl-Bindungen (1.841(3) und 1.858(2) Å) als bei üblichen  $Csp^3$ —Cl-Bindungen (1.790 Å<sup>[5]</sup>). Intermolekulare Wechselwirkungen in Form von Atomabständen kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome sind nicht feststellbar. Ein Blick auf die Elementarzelle (Abbildung 2) zeigt eine Anordnung der Moleküle in gegenläufig parallel ausgerichteten Strängen.

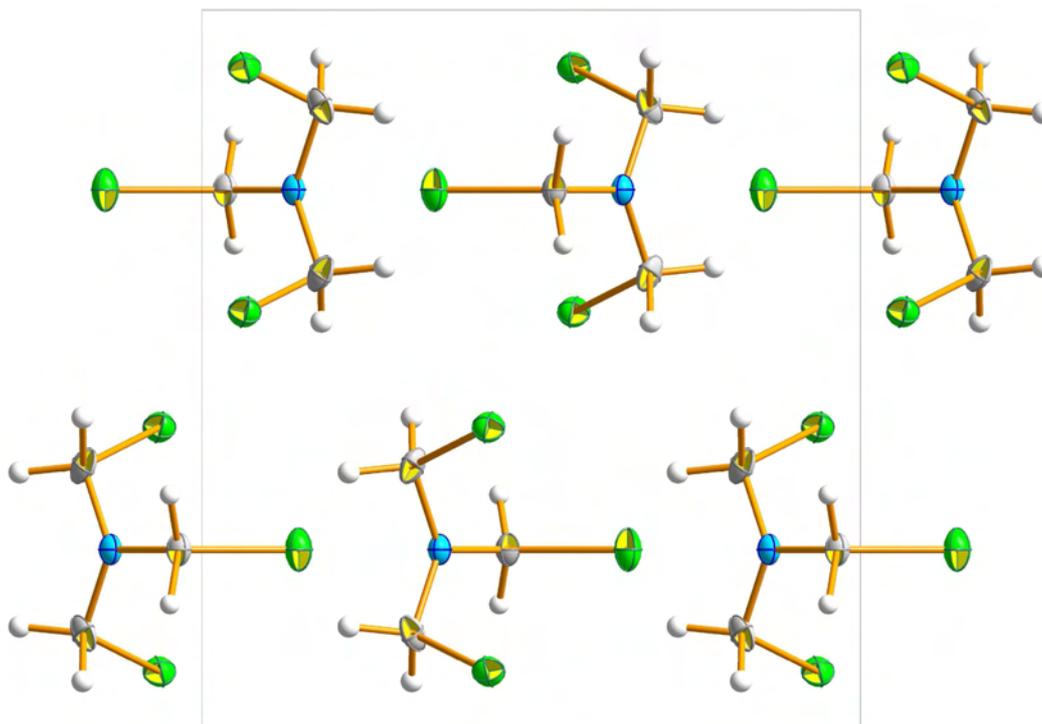


Abbildung 2. Blick auf die Elementarzelle von **1** [100]

### 1.3. Tris(azidomethyl)amin (**2**)

#### 1.3.1. Synthese

Die Synthese von Tris(azidomethyl)amin erfolgte durch Joo<sup>[6]</sup>, indem **1** mit Natriumazid umgesetzt wurde. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgetrennt und erbrachte **2** als farblose Flüssigkeit, welche in Anwesenheit von Wasser zu Urotropin hydrolysierte.

#### 1.3.2. Strukturelle Eigenschaften

Die molekulare Struktur von **2** wurde im Rahmen dieser Arbeit auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechnet<sup>[7]</sup>. Für die Atome H, C und N wurde ein korrelationskonsistenter polarisierter Doppelzeta-Basissatz (cc-p VDZ) benutzt<sup>[8-12]</sup>. Die als Energieminimum auf der Potentialhyperfläche erhaltene Struktur mit  $NIMAG = 0$  ( $zpe = 348.3$  kJ/mol) ist in Abbildung 3 wiedergegeben.

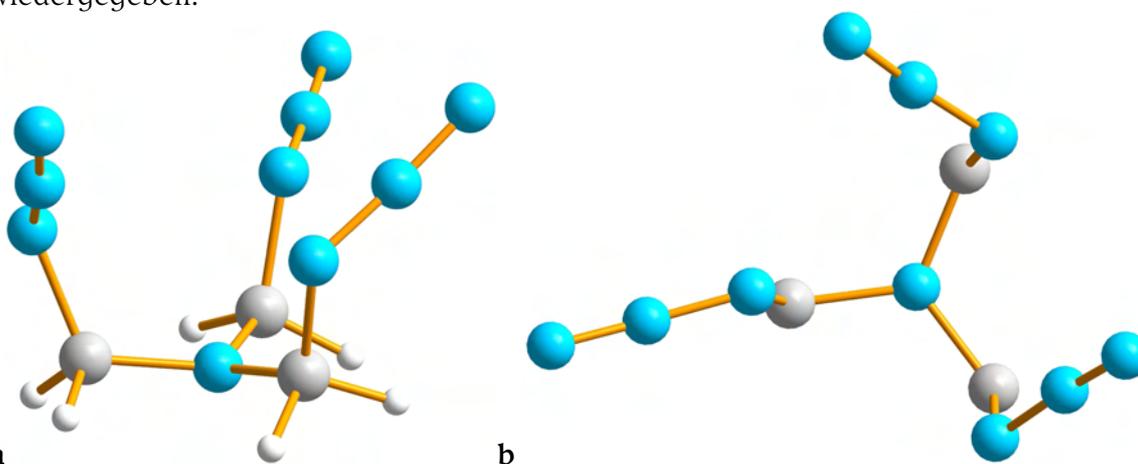


Abbildung 3: Molekulare Struktur von **2**

a) Seitenansicht, b) Draufsicht (Wasserstoffatome weggelassen).

Die intensivsten Banden in Schwingungsspektren werden für die asymmetrische Streckschwingung der Azidgruppe (2259, 2267 und 2270  $\text{cm}^{-1}$ ) erwartet. Das Amin-Zentrum ist nahezu planar koordiniert und alle drei C—N-Bindungen sind synklinall angeordnet. Die N<sub>γ</sub>-Enden der Azidgruppen zeigen nach außen und seitwärts vom Aminzentrum weg, wodurch beim Blick senkrecht auf die NC<sub>3</sub>-Fläche der Eindruck einer Propeller-artigen Anordnung entsteht. Die Summe der C—N—C'-Winkel wurde zu 353.56° errechnet und weist auf eine fast planare NC<sub>3</sub>-Einheit hin.

### 1.3.3. Energetische Eigenschaften

Nach JOO<sup>[6]</sup> ist **2** eine äusserst brisante Flüssigkeit, ihre extrem hohe Empfindlichkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung macht ihre Handhabung unkontrollierbar gefährlich. Es wurde berichtet, dass die Verbindung beim Umfüllen der Substanz mit einer Pasteur-Pipette ohne offensichtliche Initiierung explodierte. Diese Empfindlichkeit verhindert eine praktische Anwendung der Substanz als Explosivstoff und war Grund genug, weitere experimentelle Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zu unterlassen.

## 1.4. Tris(5-nitro-2H-tetrazol-2-ylmethyl)amin (**3**)

### 1.4.1. Synthese und Charakterisierung

Die Synthese von **3** erfolgte ausgehend von **1** durch nucleophile Substitution mit 5-Nitrotetrazolat. Dabei zeigte sich, dass auch die Verwendung von Nitrotetrazolat-Hydraten, wie dem Ammonium-5-nitrotetrazolat-Hemihydrat, keine signifikanten Ausbeuteeinbußen zur Folge hatten. Anscheinend erfolgte die Substitution durch 5-Nitrotetrazolat deutlich schneller als die Hydrolyse von **1**. Verbindung **3** zeigte sich im Gegensatz zu der nur unter Feuchtigkeitsausschluß handhabbaren Verbindung **1** hydrolysestabil.

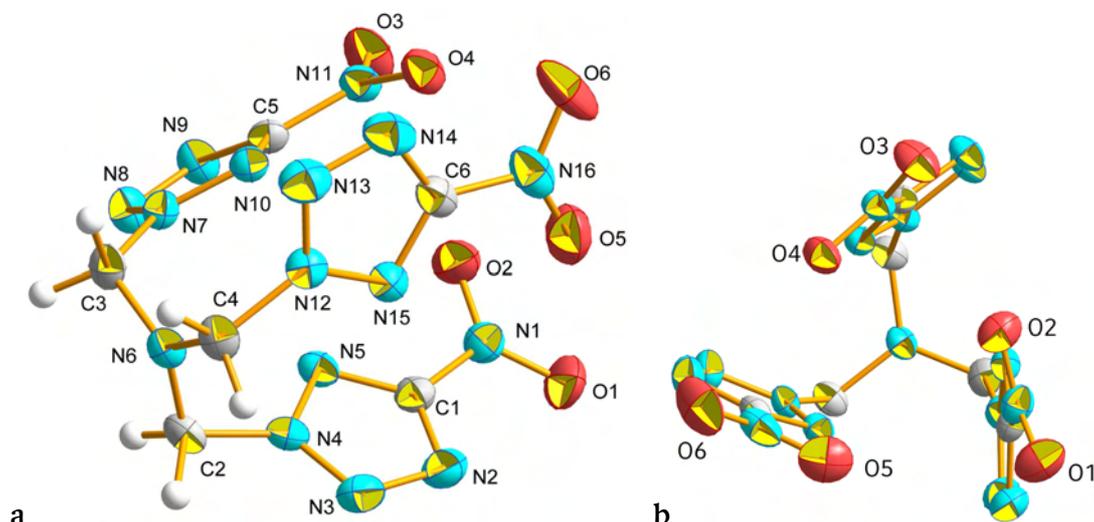
Die Verbindung wurde vollständig charakterisiert. Kernresonanzspektren der Verbindung aus deuteriertem Aceton zeigen die Methylen-Wasserstoffkerne als Resonanz bei 2.67 ppm. Die Kohlenstoff-Kerne der Methyleinheit erscheinen als Resonanz bei 73.0 ppm, die Kohlenstoff-Kerne der Tetrazol-Kohlenstoffatome bei 72.7 ppm. Im <sup>14</sup>N-Kernresonanzspektrum können die vier Resonanzen des Tetrazolringes zwischen 0 und -81 ppm, die intensive Resonanz der Stickstoff-Kerne der Nitrogruppen bei -26 und die leicht verbreiterte Resonanz des Amin-Stickstoffkerns bei -363 ppm beobachtet werden. Aus den Kernresonanzspektren kann auf ein Vorliegen der Verbindung in perfekter C<sub>3</sub>-Symmetrie in Lösung geschlossen werden.

In IR- und Raman-Schwingungsspektren zeigt sich die Methyleinheit in Banden bei 2982 (symmetrische Streckschwingung) und 1377  $\text{cm}^{-1}$  (Scherschwingung). Die im Infrarotspektrum sichtbaren Banden mittlerer Intensität bei 1454 und 1429  $\text{cm}^{-1}$  sind der für substituierte Trimethylamine bezeichnenden CH-Scherschwingung zuzuordnen. Die asymmetrische Streckschwingung der Nitrogruppe erscheint als Bande bei 1562  $\text{cm}^{-1}$ , die Deformationsschwingung der Nitrogruppe wurde bei 1415  $\text{cm}^{-1}$  als intensivste Bande des IR-Spektrums gefunden. Der Tetrazolring zeigt sich mit seinen Deformationsschwingungen als Banden bei 1068 und 1028  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.4.2. Strukturelle Eigenschaften

Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, die asymmetrische Einheit wird aus einem Molekül gebildet (Abbildung 4, Tabelle 1). Im festen Zustand zeigt das Molekül keine perfekte C<sub>3</sub>-Symmetrie, aus der Anordnung der Nitrotetrazol-Substituenten resultierend liegt C<sub>1</sub>-Symmetrie vor. Die zentralen Winkel um das Amin-Stickstoffatom (C—N—C') liegen sehr nahe bei 120°, wie bei einem perfekt planaren Amin erwartet. Von den im Rahmen dieser Arbeit strukturell untersuchten Aminen zeigt **3** mit einer C—N<sub>Amin</sub>—C'-Winkelsumme von 359.42° somit die „planarste“ Amin-Einheit. Die C—N<sub>Amin</sub>—C'-Winkel und die synklinale Anordnung der C—

N-Bindungen zu den Nitrotetrazol-Substituenten erzeugen den Eindruck eines linksgängigen Propellers bei Draufsicht auf das Molekül (Abbildung 4b). Die  $N_{\text{Amin}}\text{—C}$ -Bindungen werden zwar geringfügig länger (1.426(2), 1.425(2) und 1.429(2) Å) als für **1** gefunden, sind dennoch gegenüber durchschnittlichen  $Csp^3\text{—N}$ -Bindungen (1.469 Å<sup>[51]</sup>) deutlich verkürzt; die die Nitrotetrazol-Substituenten an das Trimethylamin-Gerüst anbindenden C—N-Bindungen sind nur geringfügig länger (1.480(2), 1.4895(19) und 1.482(2) Å).



**Abbildung 4.** Asymmetrische Einheit von **3**

a) Seitenansicht, b) Draufsicht (Wasserstoffatome nicht abgebildet).

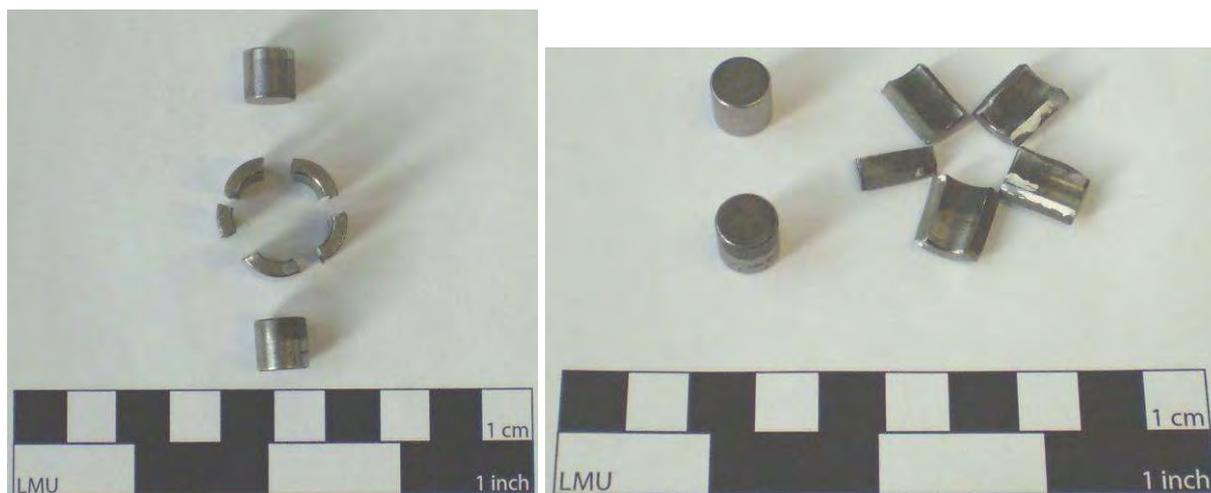
**Tabelle 1.** Strukturdaten von **1** und **3**

	<b>1</b>	<b>3</b>
Summenformel	$C_3H_6Cl_3N$	$C_6H_6N_{10}O_6$
Molmasse / g/mol	162.45	398.22
Temperatur / K	200	200
Kristalldimensionen / mm	$0.22 \times 0.09 \times 0.04$	$0.30 \times 0.15 \times 0.10$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> / Å	9.5079(6)	11.6067(5)
<i>b</i> / Å	10.4650(7)	10.1048(4)
<i>c</i> / Å	6.4894(4)	12.7169(5)
$\beta$ / °	90	92.253(4)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	645.70(7)	1490.33(14)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.6711(3)	1.77481(17)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.296	0.156
<i>F</i> (000)	328	808
$\theta$ -Bereich / °	3.8–28.8	3.8–26.0
Index-Bereiche	$-8 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 12$ $-11 \leq l \leq 13$	$-14 \leq h \leq 14$ $-12 \leq k \leq 12$ $-15 \leq l \leq 15$
Reflexionen, gemessen	2411	2918
Reflexionen, eindeutig	796 ( $R_{\text{int}} = 3.0 \%$ )	2150 ( $R_{\text{int}} = 3.0 \%$ )
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( $2\sigma$ )	0.029 / 0.057	0.0300 / 0.0676
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.049 / 0.064	0.0498 / 0.0782
Daten/Beschränkungen/Parameter	796 / 0 / 37	2918 / 0 / 253
GOOF von $F^2$	1.01	1.02
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	0.40 / -0.32	0.22 / -0.23

### 1.4.3. Energetische Eigenschaften

Dynamische Differenzkalorimetrie erbrachte für Verbindung **3** exotherme Zersetzung bei Temperaturen oberhalb 125 °C ohne vorhergehendes Schmelzen, bei Messungen mit dem Schmelzpunktmeßgerät zeigte sich mit der Zersetzung eine deutliche Verfärbung der Verbindung nach gelb.

Die Schlagempfindlichkeit wurde mit  $E_{dr} > 40 \text{ J}$  ( $>160 \mu\text{m}$ ) nicht näher bestimmt, da mit diesem Meßwert die Verbindung als nicht schlagempfindlich gem. EG A.14<sup>[13]</sup> ist. Belastung einer Probe der Verbindung mit 100 J (10 kg, Fallhöhe 1 m) führte jedoch zu Explosion unter Zerstörung des Probenbehältnisses, der das Behältnis seitlich begrenzende Stahlring (Materialstärke 3 mm) wurde in fünf Stücke zersprengt (Abbildung 5).



**Abbildung 5.** Beschädigung der Fallhammerapparatur durch **3** (100 J)

Die Reibeempfindlichkeit wurde zu  $168 \text{ N} < F_r < 180 \text{ N}$  gemessen, eine genauere Bestimmung ist durch die vorgegebenen Gewichte und Lastarmlängen nicht nach BAM-Standards möglich, Verbindung **3** ist somit nach EG A.14<sup>[13]</sup> ein reibeempfindlicher Sekundärexplosivstoff. Die Empfindlichkeit von **3** gegenüber elektrostatischer Entladung wurde zu 10 mJ bestimmt.

Berechnungen des elektronischen Oberflächenpotentials (ESP) der Verbindung auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zeigen ein über den größten Teil des Moleküls ausgedehntes positives Oberflächenpotential, welches sich vor allem am Amin-Zentrum des Moleküls konzentriert (Abbildung 6, grün). Das mit dem Schwerpunkt bei den Nitrofunktionalitäten gefundene flächenmäßig kleinere negative Oberflächenpotential (Abbildung 6, rot) ist seinem Betrage nach jedoch größer als das positive, so dass sich positive und negative Potentiale insgesamt aufwiegen. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der These, dass unempfindliche organische Explosivstoffe ein dem Betrag nach ausgewogenes Oberflächenpotential mit flächenmäßig überwiegendem positiven Anteil aufweisen (vgl. Kapitel „Hintergrund“).<sup>[14]</sup>

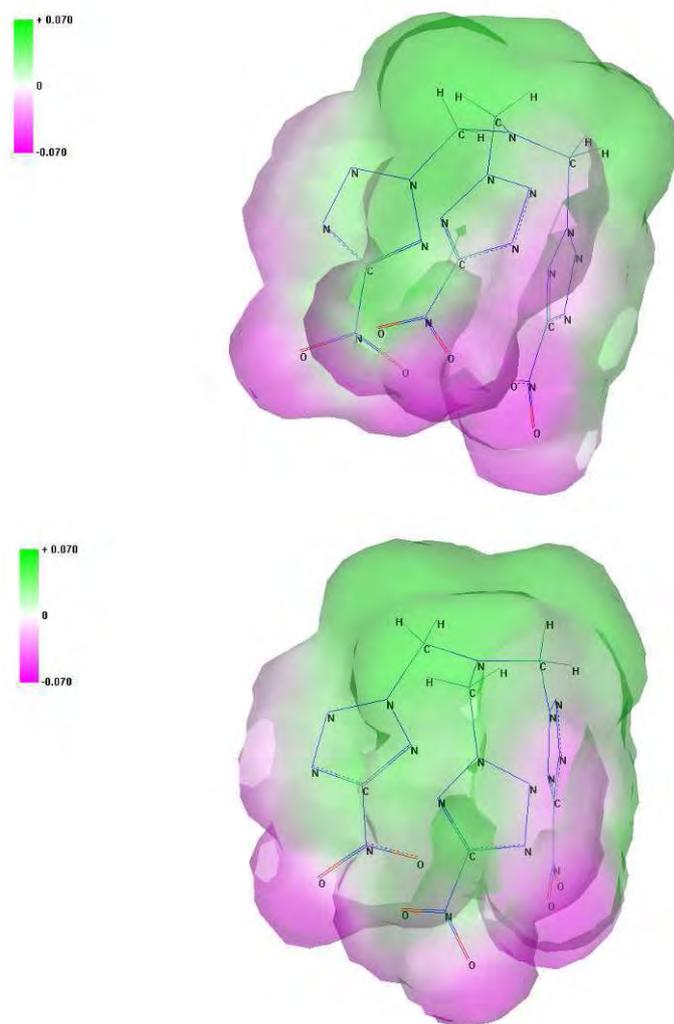
Anschaulich kann die geringe Sensitivität von **3** durch elektronische Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme der Tetrazol-Substituenten über das freie Elektronenpaar des Amin-Zentrums in Gestalt einer den „Innenraum“ des Moleküls ausfüllenden Elektronendichte erklärt werden. Diese Quasi-Mesomerie könnte die elektronenziehenden Effekte der Nitrotetrazol-Substituenten mit dem elektronenschiebenden Effekt der Amin-Funktionalität ausgleichen und dadurch das Molekül stabilisieren und somit die Empfindlichkeit senken.

Bombenkalorimetrische Messungen ergaben eine Bildungsenthalpie von  $\Delta_f H^\circ = 52.4 \text{ kJ/mol}$  entsprechend einer Bildungsenergie von  $\Delta_f U^\circ = 253.5 \text{ kJ/kg}$ . Mit der Kristalldichte von  $1.7748 \text{ g/cm}^3$  wurde die Detonationsparameter von **3** mit Hilfe des EXPL05-Programmes<sup>[15]</sup> berechnet (Tabelle 2).

**Tabelle 2.** Berechnete Detonationsparameter von **3**

$\Delta_f U^\circ$ (kJ/kg)	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
253.5	-45.8	-4233	3427	244	7748

Die dabei erhaltene Detonationsgeschwindigkeit ist mit der von Nitroglycerin (7700 m/s<sup>[16]</sup>) vergleichbar.

**Abbildung 6.** Elektronisches Oberflächenpotential (ESP) von **3**

Aus B3LYP/6-31G(d,p)-Berechnung, positive Bereiche in grün, negative in rot (oben: Seitenansicht, unten: Schrägdraufsicht)

Die zu erwartende hohe Detonationsgeschwindigkeit und insbesondere die geringe Empfindlichkeit von **3** macht diese Verbindung zu einem sehr interessanten energetischen Material, wengleich auch die geringe Zersetzungstemperatur von 125 °C und das Fehlen eines Schmelzpunkts oder -bereichs gegen die praktische Anwendbarkeit als Explosivstoff sprechen.

### 1.5. Planarität der Amin-Funktionen in 1 bis 3

Wie bereits in obigen Abschnitten erwähnt, weisen alle in dieser Arbeit untersuchten Trimethylamin-Derivate strukturelle Gemeinsamkeiten auf, die nicht auf den ersten Blick der Erwartung entsprechen. Zum einen weisen die Substituenten nicht entsprechend der als günstig anzunehmenden Konformation entsprechend vom Amin-Zentrum seitlich und nach außen hinweg, so dass eine flache Molekülgestalt resultierte, sondern sind synklinal

an die Beine eines dreibeinigen Hockers erinnernd angeordnet, womit die Substituenten in eine eher ungünstig erscheinende gegenseitige Nähe gezwungen werden. Zum anderen sind die Amin-Zentren bemerkenswert flach, die Beschreibung des Aminzentrums als pyramidal ist nicht angebracht. Auch wurden die  $N_{\text{Amin}}\text{—C}$ -Bindungen länger als für  $\text{Csp}^3\text{—N}$ -Bindungen erwartet, die Anbindung der Substituenten an die Methyleinheit hingegen kürzer als erwartet gefunden. Der Schluß von Bindungslängen auf die Bindungsstärken führt somit zu schwachen Bindungen der Substituenten an das Trimethylamin-Gerüst und starke  $\text{C—N}_{\text{Amin}}$ -Bindungen. Diese Befunde stehen in Einklang mit der in Schema 1 formulierten Resonanz der Immonium-Strukturen.

Die Planarität der Amin-Zentren der Verbindungen **1** bis **3** ist durch den Vergleich der  $\text{C—N}_{\text{Amin}}\text{—C}'$ -Winkel beschreibbar: Für pyramidale Amine wird eine Summe von ca.  $330^\circ$  (Trimethylamin<sup>[3]</sup>), für planare eine Summe von ca.  $360^\circ$  erwartet. Der in Tabelle 3 wiedergegebene Vergleich zeigt in der Reihe **3**, **1**, **2** die Tendenz von der planaren zur pyramidalen Geometrie, mit einem nahezu perfekt planaren Amin-Zentrum in **3**.

**Tabelle 3.** Vergleich der  $N_{\text{Amin}}\text{C}$ -Zentren der Verbindungen **1** bis **3**

$N_{\text{Amin}}(\text{CX})_3$	$\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (1)	$\text{N}(\text{CH}_2\text{N}_3)_3^a$ (2)	$\text{N}(\text{CH}_2[\text{N}_4\text{CNO}_2])_3$ (3)	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CF}_3)_3^{[17]}$	$\text{N}(\text{CF}_3)_3^{[11]}$
$\text{C—N}_{\text{center}}\text{—C}'$ - Winkel ( $^\circ$ )	119.47(13)	117.51	119.53(13)	114.5(2)	117.9(4)
	119.63(13)	117.94	119.59(13)	115.3(2)	117.9(4)
	119.63(13)	118.12	120.30 (13)	115.5(2)	117.9(4)
Summe <sup>b</sup>	$358.73^\circ$	$353.56^\circ$	$359.42^\circ$	$345.3^\circ$	$353.7^\circ$
$\text{C—X}$ -Bindungs- längen <sup>c</sup> (Å)	1.841(3)	1.487	1.480(2)	1.511(3)	1.426(6)
	1.858(2)	1.492	1.482(2)	1.509(3)	1.426(6)
	1.858(2)	1.501	1.4895 (19)	1.502(4)	1.426(6)

<sup>a</sup>) Berechnung auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau; <sup>b</sup>) sollte  $360^\circ$  bei perfekter Planarität sein; <sup>c</sup>) Erwartung:  $\text{Csp}^3\text{—Cl}$  1.790 Å,  $\text{Csp}^2\text{—Cl}$  1.734 Å,  $\text{Csp}^3\text{—N}$  1.47 Å,  $\text{Csp}^2\text{—N}$  1.355 Å,  $\text{Csp}^3\text{—Csp}^3$  1.530 Å,  $\text{Csp}^3\text{—Csp}^2$  1.507 Å,  $\text{Csp}^3\text{—F}$  1.399–1.428 Å,  $\text{Csp}^2\text{—F}$  1.340 Å<sup>[5]</sup>.

Die Verbindungen Tris(trifluormethyl)amin und Tris(2,2,2-trifluormethyl)amin wurden zu Vergleichszwecken angegeben. Auch  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CF}_3)_3$  zeigt eine synklinale Anordnung der  $\text{C—C}$ -Bindungen zu den Trifluormethyl-Substituenten.

Bemerkenswert ist weiterhin, dass die Basizität des Amin-Zentrums in **3** derart gering ist, dass Umsetzung mit konzentrierter Salpetersäure nicht das Nitrat erbringt. Diese Reaktivität kann als weiterer Hinweis auf eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Tetrazol-Ringsystemen und dem freien Elektronenpaar des Amin-Zentrums gedeutet werden.

## 1.6. Bis(2,2,2-trinitroethyl)amin (4)

Umsetzung von **1** mit Kaliumnitroformat erbrachte als isolierbares Hauptprodukt Bis(2,2,2-trinitroethyl)amin (**4**). Die eigentlich erhoffte Verbindung Tris(2,2,2-trinitroethyl)amin konnte leider nicht erhalten werden.

### 1.6.1. Synthese und Charakterisierung

Verbindung **1** wurde mit zunächst drei Äquivalenten Kaliumnitroformat umgesetzt und die Reaktion mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie verfolgt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus deuteriertem Chloroform erschienen Resonanzen, welche der einfach substituierten Verbindung zugeordnet wurden, nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden bei 5.05 und 4.51 ppm als intensivste Resonanzen neben schwächeren der zweifach substituierten Verbindung bei 4.75 und 4.60 ppm. Dabei wurde die Resonanz in tieferem Feld der Chlormethyl-Funktionalität zugeordnet und ein Stoffmengenverhältnis von etwa 1.4:1 von einfach- zu zweifach substituiertem Zwischenprodukt ermittelt. Ebenfalls nach bereits zwei Stunden zeigt sich die Resonanz des Endproduktes **4** bei 4.62 ppm. Die Zusammensetzung der Reaktionlösung ist somit nach  $^1\text{H-NMR}$  48 % einfach substituierte Verbindung, 34 %

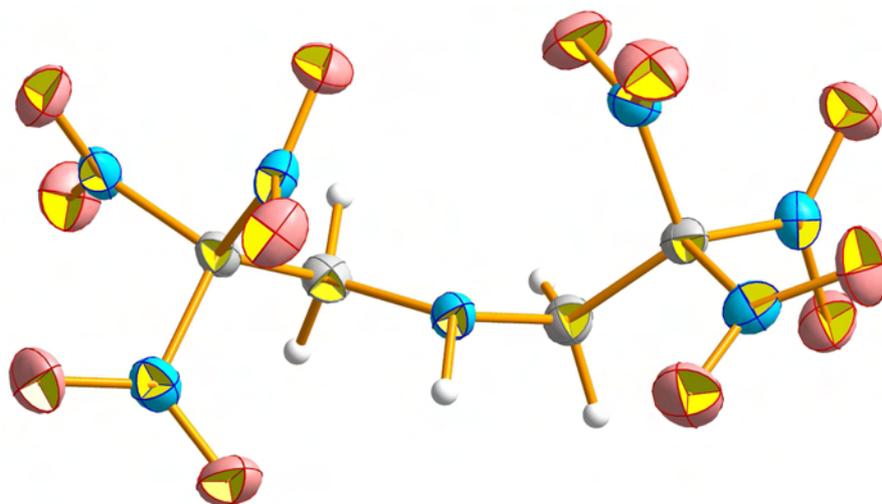
zweifach substituierte Verbindung und 17 % **4**, die Resonanz von **1** (5.12 ppm) ist nicht beobachtbar. Nach insgesamt 24 Stunden Reaktionszeit zeigt sich eine andere Zusammensetzung der Reaktionslösung, den größten Anteil hat mit nun 53 % die zweifach substituierte Verbindung, der Anteil von **4** hat sich zu 34 % verdoppelt und die einfach substituierte Verbindung liegt nur noch zu 13 % vor. Zu beachten ist, dass **4** sich nur mäßig in Chloroform löst und deshalb durchaus mehr **4** gebildet worden sein kann, als aus Kernresonanzspektren abzuleiten ist. Zugabe eines weiteren Äquivalents Kaliumnitroformat nach 24 Stunden bewirkte keine signifikante Veränderung der Produktverteilung.

Aus der Reaktionslösung konnte **4** isoliert werden, die zweifach substituierte Verbindung konnte nicht rein isoliert sondern nur mit **4** zusammen nachgewiesen werden. Dies legt den Schluß nahe, dass **4** aus der zweifach substituierten Verbindung gebildet wird. Ob das dreifach substituierte Amin als Zwischenstufe dabei auftritt, war allerdings nicht zu klären.

Verbindung **4** konnte kernresonanzspektroskopisch eindeutig charakterisiert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der in deuteriertem Acetonitril gut löslichen Verbindung zeigen sich die Methylen-Wasserstoffkerne bei 4.45 ppm als Duplett mit einer Kopplung über drei Bindungen (7.7 Hz) zum Amin-Wasserstoffkern bei 3.27 ppm, welcher in Folge der Kopplung als Quintett zu beobachten ist. Die Kohlenstoff-Kerne der Trinitromethyl-Funktionalitäten zeigen sich als gering intensive Resonanz bei 128.1 ppm und die Methylen-Kohlenstoffkerne bei 52.9 ppm als deutlich intensivere Resonanz. Im  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzspektrum ist lediglich die Resonanz der Nitrogruppen bei  $-31$  ppm zu erkennen.

### 1.6.2. Strukturelle Eigenschaften

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessene molekulare Struktur von **4** ebestätigt die bereits veröffentlichten Daten<sup>[18]</sup> (Abbildung 7).



**Abbildung 7.** Asymmetrische Einheit von **4**

### 1.6.3. Energetische Eigenschaften

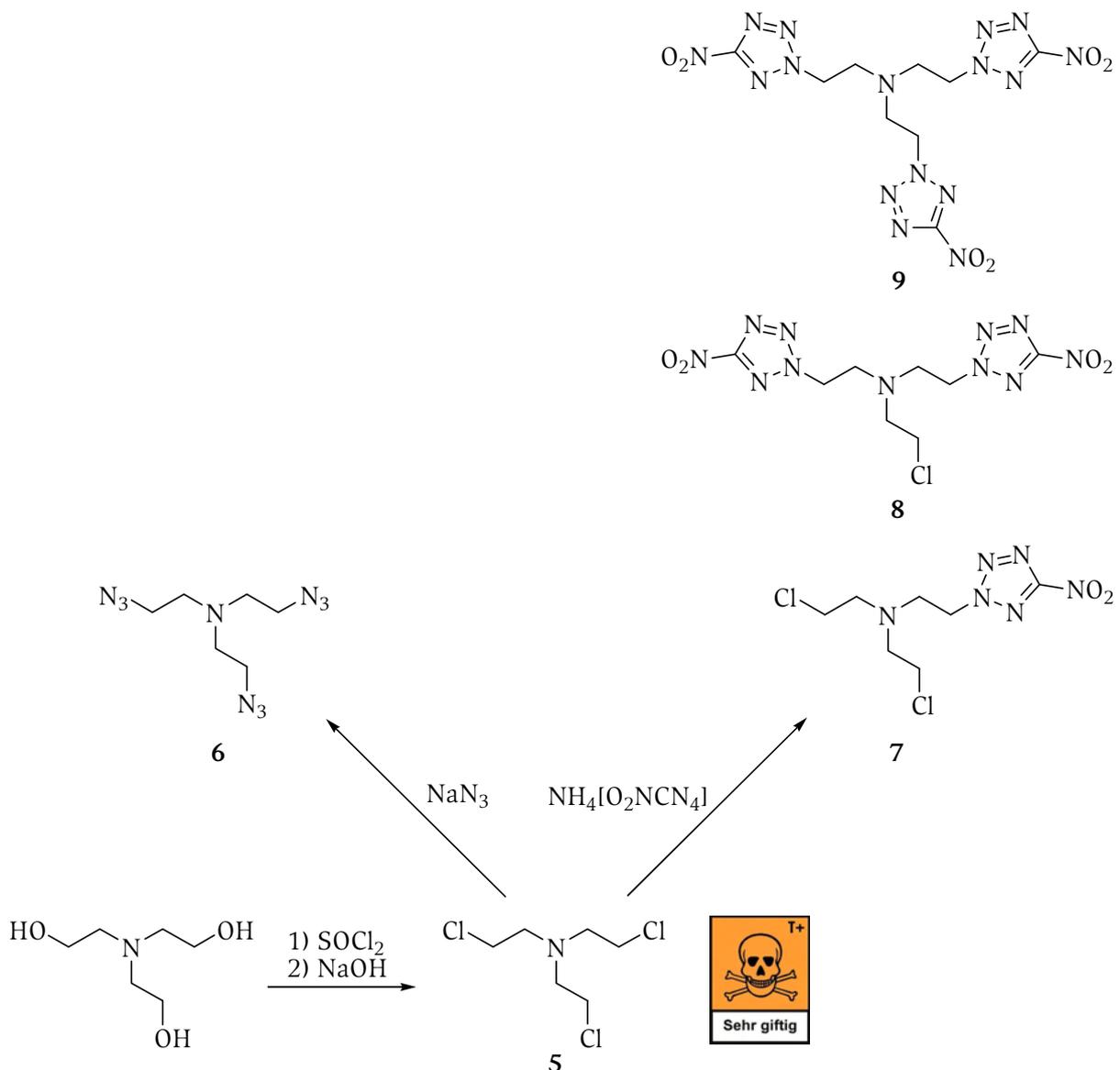
Für Verbindung **4** wurde eine Schlagempfindlichkeit von 15 J ( $>80$   $\mu\text{m}$ ) und eine Reibeempfindlichkeit von über 360 N berichtet.<sup>[18]</sup> Somit ist **4** schlagempfindlicher aber nicht reibeempfindlicher Explosivstoff. Die Bildungsenthalpie von **4** wurde zu  $-77.7$  kJ/mol berechnet, die Bildungsenergie zu  $-138$  kJ/kg und davon ausgehend die Detonationsgeschwindigkeit zu 8815 m/s, der Detonationsdruck  $p$  zu 343 kbar und die Detonationstemperatur zu 4733 K.<sup>[18]</sup> Die Detonationsparameter sind mit den für RDX gemessenen zu vergleichen, die positive Sauerstoffbilanz von **4** ( $\Omega = +7$  %) macht die Verbindung besonders interessant.

Allerdings spricht die niedrige Zersetzungstemperatur von  $112$   $^{\circ}\text{C}$ <sup>[18]</sup> gegen eine praktische Verwendung der Verbindung als neuartiger Explosivstoff.

## 2. Energetische Triethylamin-Derivate

### 2.1. Einleitung

Die Untersuchung energetischer Triethylamin-Derivate im Anschluß an die Untersuchung der Trimethylamin-Derivate kann es ermöglichen, durch den Vergleich der chemischen Eigenschaften der Substanzen auf den Einfluss einer zusätzlichen Methylen-Einheit zwischen Amin-Zentrum und Substituent zu schließen. In Anlehnung an die Untersuchungen der energetischen Trimethylamin-Derivate wurde versucht, durch nucleophile Substitution Derivate des Triethylamins zu erhalten (Schema 2).



**Schema 2.** Gang der Untersuchungen zu energetischen Triethylamin-Derivaten

Ähnlich wie auch die als Schwefel- oder S-Loste bekannten und als Hautkampfstoffe gefürchteten Diethylsulfan-Derivate sind auch halogenierte Triethylamin-Derivate wie das hier eingesetzte Tris(2-chlorethyl)amin (5) hinsichtlich ihrer gewebescheidenden Wirkung

nicht zu unterschätzen und stellen eine weitere Herausforderung dar.\* Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde **5** in geringen Mengen hergestellt und mittels Kernresonanz- und Raman-Schwingungsspektroskopie charakterisiert.

## 2.2. Tris(2-azidoethyl)amin (**6**)

Die zu Verbindung **2** homologe Verbindung **6** ist zwar literaturbekannt<sup>[20, 21]</sup>, jedoch nicht vollständig charakterisiert worden. Die vorliegende Arbeit beseitigt diesen Misstand.

### 2.2.1. Synthese und Charakterisierung

Umsetzung von **5** mit vier Äquivalenten Natriumazid in *N,N*-Dimethylformamid erbringt Tris(azidoethyl)amin (**6**) nach Erhitzen auf 95 °C in guten Ausbeuten. In Dichlormethan bei Raumtemperatur findet hingegen keine Reaktion zwischen Azid und **5** statt.

In Kernresonanzspektren in deuteriertem Chloroform zeigt sich die Resonanz der Wasserstoffkerne der an das Amin-Zentrum angrenzenden Methylen-Einheit bei 3.23 ppm, durch Kopplung zu Wasserstoffkernen der Azidomethyl-Einheit, welche als Resonanz bei höherem Feld (2.67 ppm) gefunden werden, erscheinen beide Resonanzen zu Triplets aufgespalten. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden die Resonanzen der Kohlenstoffkerne bei 53.5 und 49.3 ppm gefunden, wiederum ist die hochfeldverschobene Resonanz der Azidomethyl-Einheit zuzuordnen. Die Azid-Funktionalitäten wird als Resonanzen mit Verschiebungen von -134 (N<sub>β</sub>), -171 (N<sub>γ</sub>) und -313 ppm (N<sub>α</sub>) in den typischen Bereichen beobachtet, Resonanzen der Amin-Funktionalität (<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C) konnten nicht beobachtet werden.

Im Raman-Spektrum erscheint die asymmetrische C—H-Streckschwingung als intensivste Bande bei 2942 cm<sup>-1</sup>, die asymmetrische Streckschwingung und die symmetrische Streckschwingung der Azido-Funktionalität wird als Bande bei 2086 bzw. 1271 cm<sup>-1</sup>, im Infrarot-Spektrum sind dies die beiden stärksten Banden. Ausschließlich im Raman-Spektrum wird die symmetrische C—N-Streckschwingung als Bande bei 1235 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die Bande der C—Cl-Streckschwingung wird nicht mehr beobachtet.

### 2.2.2. Energetische Eigenschaften

Die Energetischen Eigenschaften von **6** wurden mit Hilfe der Bombenkalorimetrie untersucht. Die Bildungsenergie wurde als Mittelwert zweier Messungen zu  $\Delta_f H^\circ = -494$  kJ/mol und die Bildungsenergie damit zu  $\Delta_f U^\circ = -2084$  kJ/kg bestimmt. Bemerkenswerter Weise wird in<sup>[20]</sup> eine Bildungsenthalpie von +212 kJ/mol (+887 kJ/mol) berichtet, was einer Bildungsenergie von +4077 kJ/kg entspräche. Dort wird auch berichtet, dass Mischungen von **6** mit Distickstoffpentoxid hypergole Eigenschaften aufweisen.

Mit einer Dichte von 1.162 g/cm<sup>3</sup><sup>[20]</sup> können die Detonationsparameter von **6** mit Hilfe des EXPLO5-Programmes<sup>[15]</sup> berechnet werden (Tabelle 4).

**Tabelle 4.** Berechnete Detonationsparameter von **6**

$\Delta_f U^\circ$ (kJ/kg)	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
4077 <sup>[20]</sup>	-128	-4957	3038	132	6858

Bei Berechnung auf Grundlage der in dieser Arbeit gemessenen Verbrennungswärme werden allerdings keine sinnvollen Detonationsparameter erhalten.

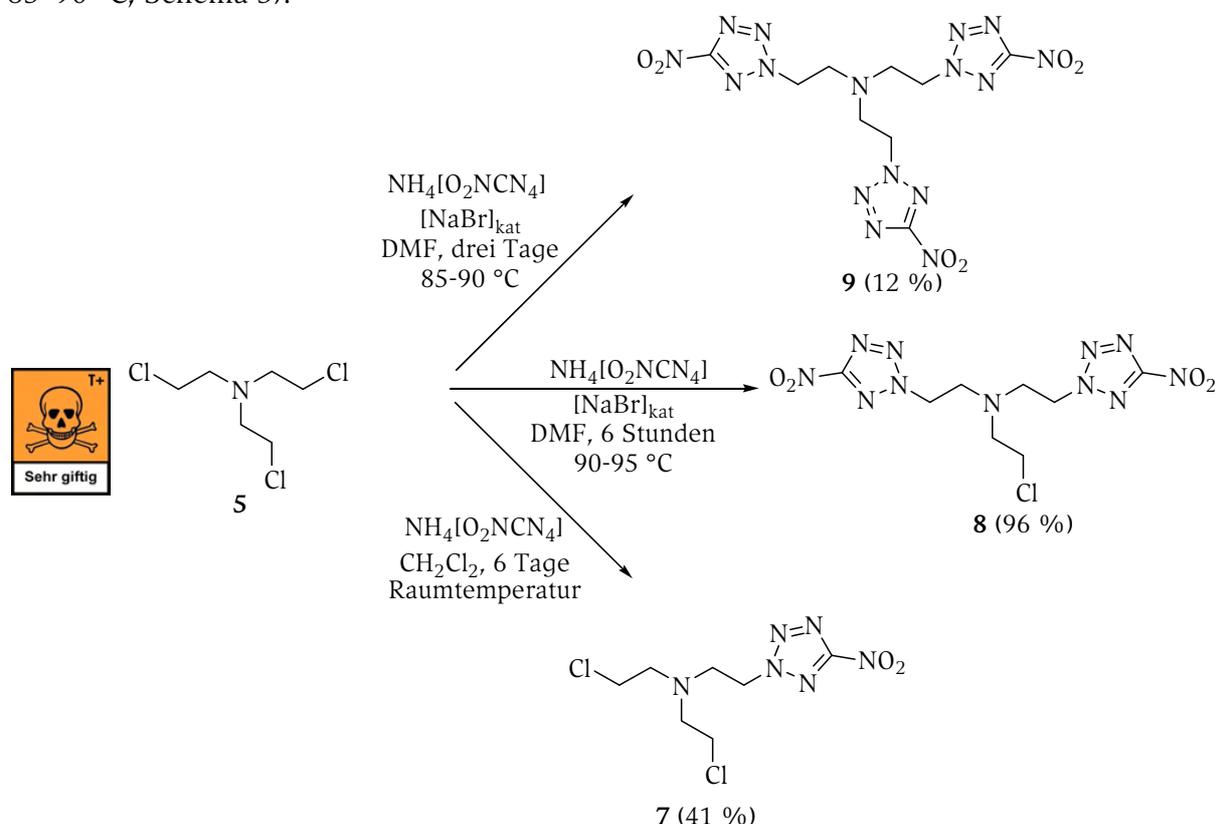
\* Nach<sup>[19]</sup> begründet sich die toxische Wirkung von **5** in der Reaktivität des vorallem in polaren Solventien gebildeten Onium-Ions, welches Nucleophilen reagieren kann. Obwohl der genau Wirkmechanismus im Körper ungesichert ist, wurden DNA/RNA-Alkylierung, Alkylierung von Glutathion, Membran-Effekte und Effekte im Cytoplasma (Lysosomen-Freisetzung) vorgeschlagen. Akute Effekte der N-Lostvergiftung zeigen sich in Blasenbildung der Haut, Verletzungen der Atemwege und Schädigung der Augen. Die Latenzzeit beträgt dabei für Reizungen der Augen mehrere Stunden, für die Blasenbildung der Haut bis zu mehrere Tage, die Effekte werden durch Feuchtigkeit verstärkt. Der Expositionsgrenzwert wird auf 42 mg·min/m<sup>3</sup> (reversible Augenreizung) bei **5** geschätzt.

Verbindung **6** weist bei Untersuchungen mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie einen Zersetzungspunkt von 207 °C auf. Die Empfindlichkeit gegenüber Schlag wurde zu  $E_{dr} = 10$  J und gegenüber Reibung zu 120 N bestimmt, somit ist **6** ein empfindlicher Sekundärexplosivstoff, dessen Reibeempfindlichkeit vergleichbar und dessen Schlagempfindlichkeit geringer als bei RDX ist.

## 2.3. Tris(2-(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)ethyl)amin (**9**)

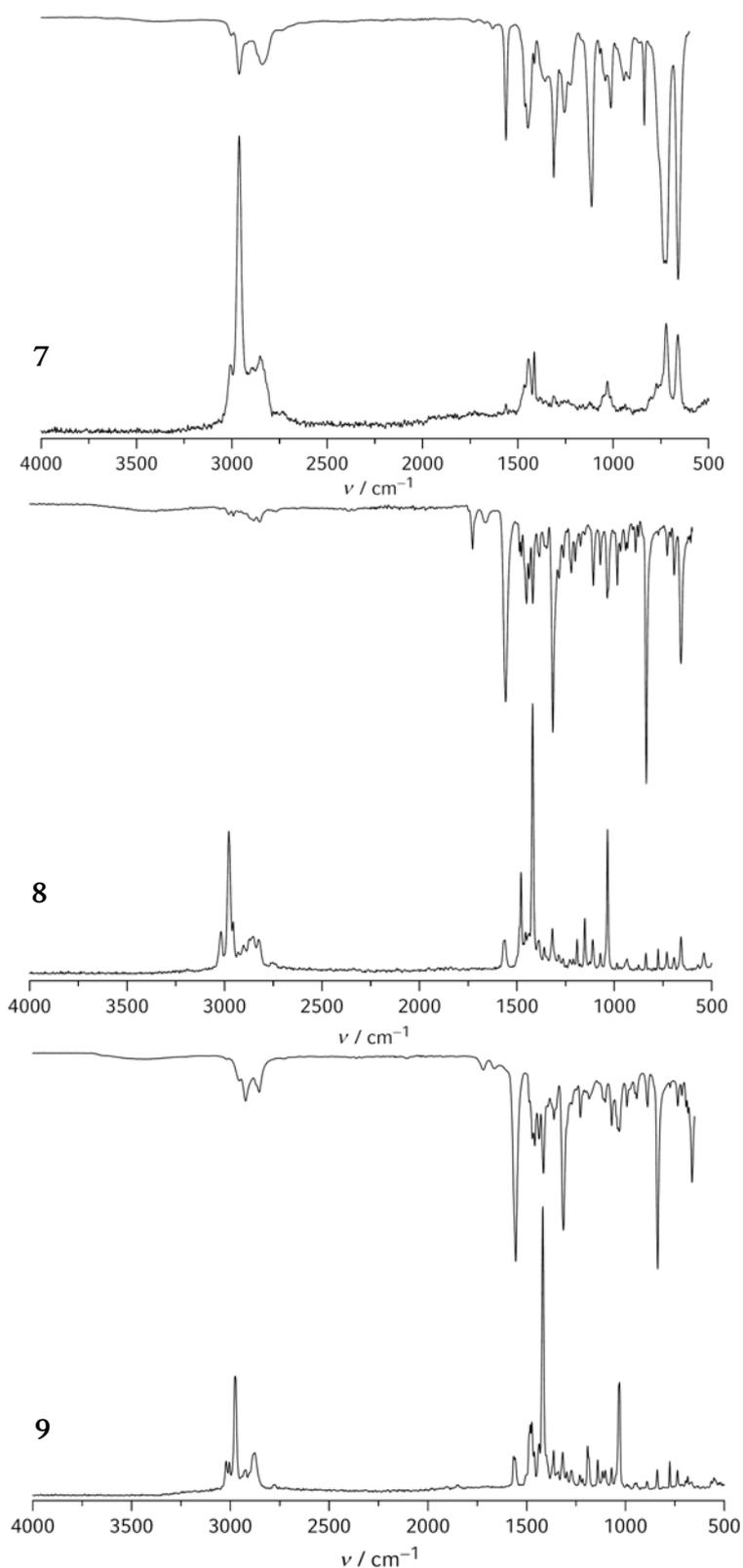
### 2.3.1. Synthese und Charakterisierung

Umsetzung von Tris(2-chlorethyl)amin mit Ammonium-5-nitrotetrazolat erbringt je nach Reaktionsführung *N,N*-Bis(2-chlorethyl)-2-(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)ethanamin (**7**, in Dichlormethan, sechs Tage, Raumtemperatur), *N*-(2-Chlorethyl)-2-(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)-*N*-(2-(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)ethyl)ethanamin (**8**, in *N,N*-Dimethylformamid, Anwesenheit von Natriumbromid, sechs Stunden, 90–95 °C) und Tris(2-(5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)ethyl)amin (**9**, in *N,N*-Dimethylformamid, Anwesenheit von Natriumbromid, drei Tage, 85–90 °C; Schema 3).



**Schema 3.** Synthese 5-Nitro-2H-tetrazol-2-yl-substituierter Triethylaminderivate

Die Ausbeute an **9** kann vermutlich bei längerer Umsetzung erheblich gesteigert werden. Die Verbindungen **7** und **8** stellen für weitere Synthesen energetisch poly-funktionalisierter Triethylamin-Derivate sehr interessante Ausgangsverbindungen dar. Die Verbindungen **7–9** wurden kernresonanz- und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Schwingungsspektren der Verbindungen ähneln sich dabei sehr stark (Abbildung 8).



**Abbildung 8.** Schwingungsspektren der Verbindungen 7–9

Von oben nach unten: 7, 8 und 9 (jeweils oben: IR, jeweils unten: Raman)

Wie erwartet, nehmen die Intensitäten der Nitro-Banden IR-Spektren (ca. 1555 und 835  $\text{cm}^{-1}$ ) in der Reihe 7, 8, 9 zu, ähnlich verhält sich die Intensität der für N-verknüpfte Tetrazol-Verbindungen bezeichnenden Bande bei 1418  $\text{cm}^{-1}$  (symmetrische C—N-Deformation) und die Tetrazol-Deformationsschwingung bei 1034–1040  $\text{cm}^{-1}$  in Raman-Spektren. Die Bande der C—Cl-Streckschwingung (662  $\text{cm}^{-1}$  in 5) ist in Raman-Spektren der

Verbindung **8** weniger intensiv als bei **7** zu beobachten und fehlt im Spektrum von Verbindung **9** gänzlich (Abbildung 9).

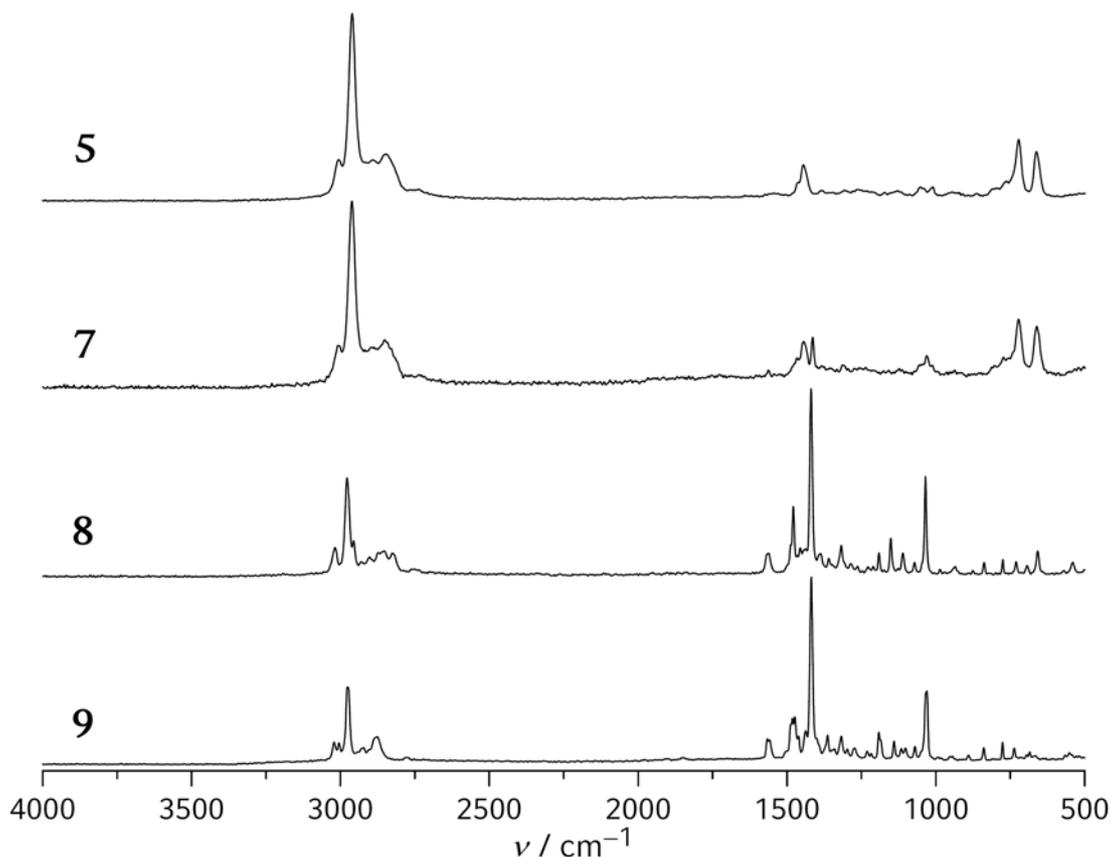
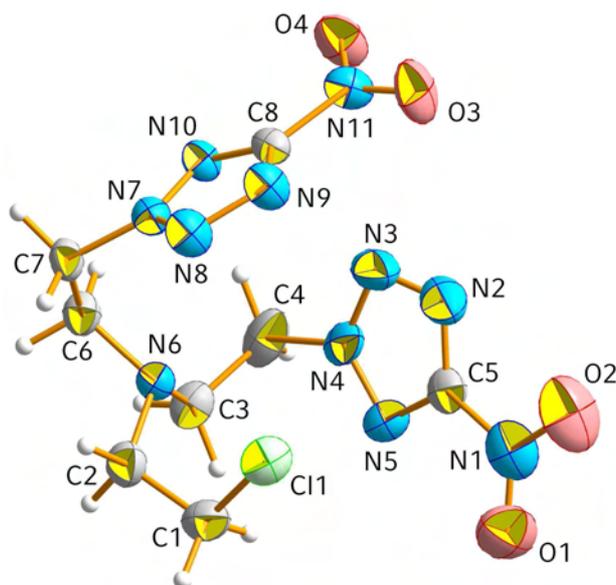


Abbildung 9. Raman-Spektren von **5** und **7-9**

### 2.3.2. Strukturelle Eigenschaften

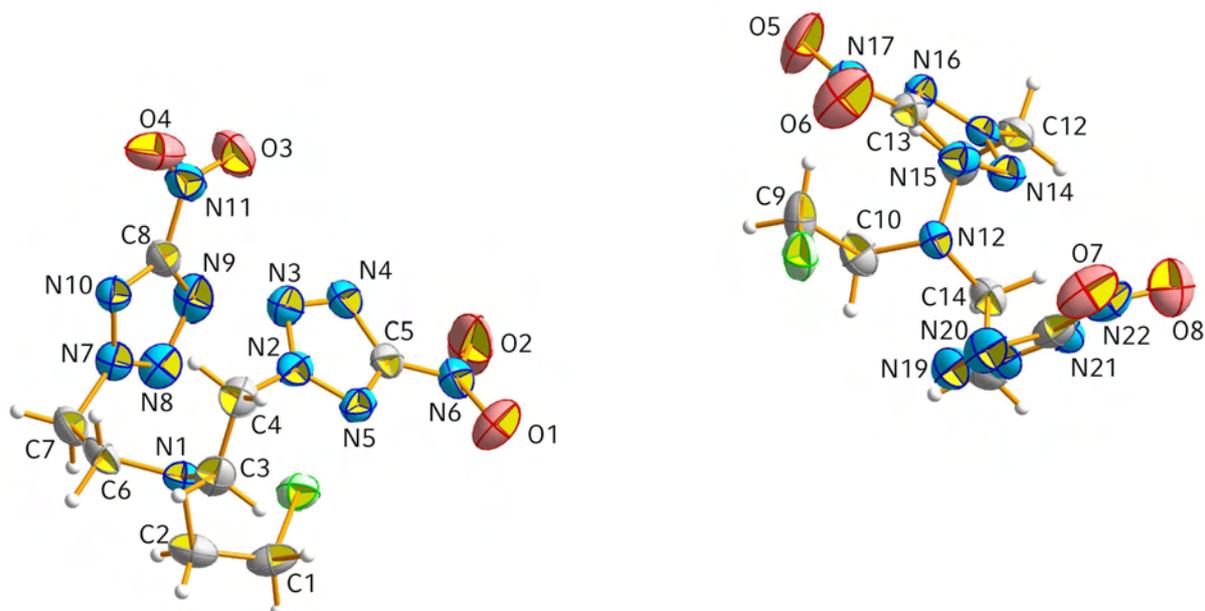
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang die Aufklärung der molekularen Strukturen der Verbindungen **8** und **9**, Verbindung **7** wurde zudem durch massenspektrometrische Untersuchungen hinreichend identifiziert.

Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Tabelle 5). Die asymmetrische Einheit wird dabei von einer Formeleinheit gebildet (Abbildung 10). Die Kristalle wurden in diesem Falle durch langsames Einengen einer Lösung von **8** in Ethanol erhalten. Bei Kristallisation aus Diethylether wurden Kristalle mit etwa doppelt so großer Elementarzelle erhalten, Strukturlösung in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  erbrachte eine asymmetrische Einheit, welche aus zwei Formeleinheiten der Verbindung besteht (Abbildung 11). Die bei der Strukturlösung erhaltenen intramolekularen Bindungslängen und -winkel entsprechen denen in den aus Ethanol erhaltenen Kristallen.



**Abbildung 10.** Asymmetrische Einheit von **8** (aus Ethanol)

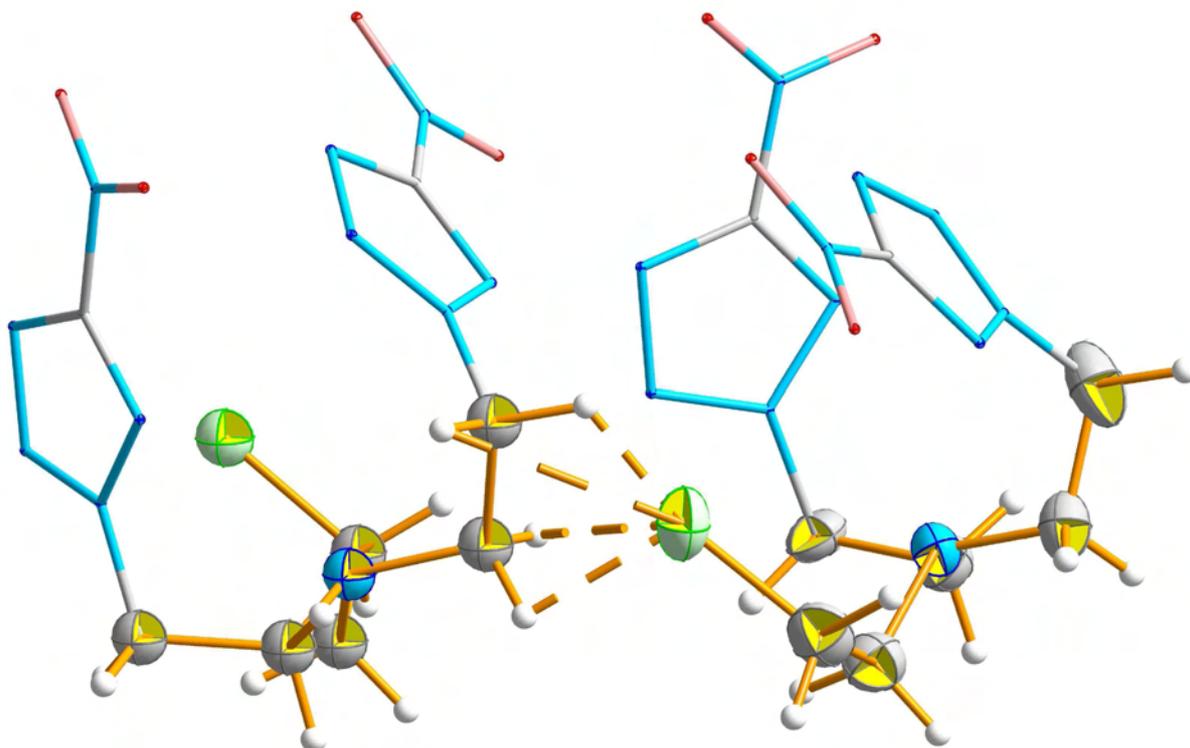
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1—C2 1.517(5), C1—Cl1 1.826(3), C2—N6 1.462(4), C3—N6 1.474(3), C3—C4 1.506(4), C4—N4 1.461(4), C5—N5 1.325(4), C5—N2 1.330(5), C5—N1 1.436(5), C6—N6 1.459(4), C6—C7 1.534(3), C7—N7 1.448(3), C8—N9 1.316(4), C8—N10 1.317(4), C8—N11 1.459(4), N1—O1 1.209(4), N1—O2 1.222(3), N2—N3 1.331(5), N3—N4 1.332(4), N4—N5 1.311(4), N7—N10 1.327(3), N7—N8 1.343(3), N8—N9 1.325(3), N11—O3 1.209(3), N11—O4 1.221(3); C2—C1—Cl1 112.3(3), N6—C2—C1 113.1(3), N6—C3—C4 110.4(2), N4—C4—C3 110.7(3), N5—C5—N2 115.3(4), N5—C5—N1 122.6(4), N2—C5—N1 122.2(4), N6—C6—C7 112.8(3), N7—C7—C6 109.9(2), N9—C8—N10 116.5(3), N9—C8—N11 120.9(3), N10—C8—N11 122.6(3), O1—N1—O2 125.3(5), O1—N1—C5 117.5(4), O2—N1—C5 117.2(4), C5—N2—N3 104.4(3), N2—N3—N4 105.5(4), N5—N4—N3 115.0(4), N5—N4—C4 123.1(4), N3—N4—C4 121.9(4), N4—N5—C5 99.9(3), C6—N6—C2 111.9(3), C6—N6—C3 111.0(3), C2—N6—C3 110.6(3), N10—N7—N8 113.4(2), N10—N7—C7 125.0(3), N8—N7—C7 121.5(3), N9—N8—N7 106.1(3), C8—N9—N8 104.3(3), C8—N10—N7 99.7(3), O3—N11—O4 125.7(3), O3—N11—C8 117.2(3), O4—N11—C8 117.1(3).



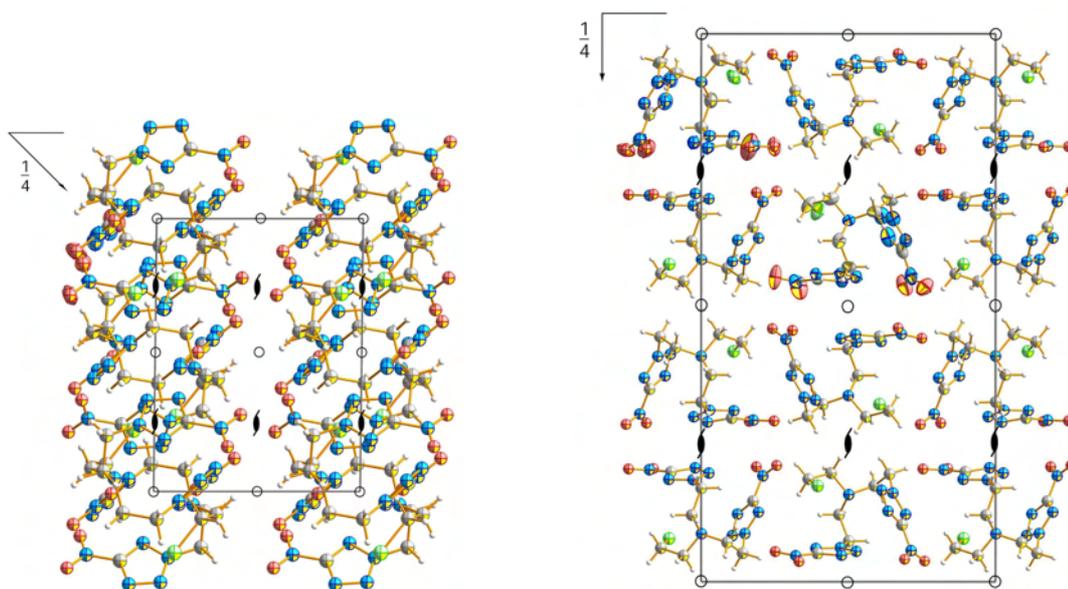
**Abbildung 11.** Asymmetrische Einheit von **8** (aus Diethylether)

Bindungslängen und -winkel werden im Einklang mit der Erwartung<sup>[5]</sup> gefunden. Bemerkenswert ist, dass ähnlich zu der bei **1–3** gefundenen Strukturen auch bei **8** alle Substituenten auf einer Seite des Moleküls angeordnet gefunden werden. Jedoch zeigt das Amin-Zentrum die erwartete und Amin-typische pyramidale Geometrie. In der Struktur von **8** werden kurze Cl···C-Kontakte gefunden (Abbildung 12). Die Formulierung von nicht-

klassischen C—H···Cl-Wasserstoffbrücken liegt zwar nahe, allerdings widersprechen dem die deutlich von  $180^\circ$  abweichenden C—H···Cl-Winkel ( $48.6(2)^\circ$ ,  $72.03(17)^\circ$ ,  $94.82(14)^\circ$  und  $117.1(2)^\circ$ ). Es ist aber auch zu bedenken, dass die Wasserstoffatome bei der Strukturlösung als Ergebnis der Anwendung mathematischer Modelle erhalten wurden und somit nicht vollständig die Wahrheit widerspiegeln. Sicherlich kann allerdings von einer signifikanten intermolekularen C—(H)···Cl-Wechselwirkung ausgegangen werden, da die festgestellten atomaren Abstände ( $2.219(4)$  Å und  $2.252(3)$  Å) deutlich kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Spezies sind ( $r_{vdw}$  (Å) = 1.53 (C), 1.06 (H), 1.75 (Cl))<sup>[221]</sup>.



**Abbildung 12.** Intermolekulare Wechselwirkungen in **8** (aus Ethanol)  
5-Nitro-2*H*-tetrazol-2-yl-Gruppen der Übersichtlichkeit halber als Drahtmodell abgebildet. C—Cl-Abstände:  $2.219(4)$  Å und  $2.252(3)$  Å, Cl···H-Kontakte gestrichelt.



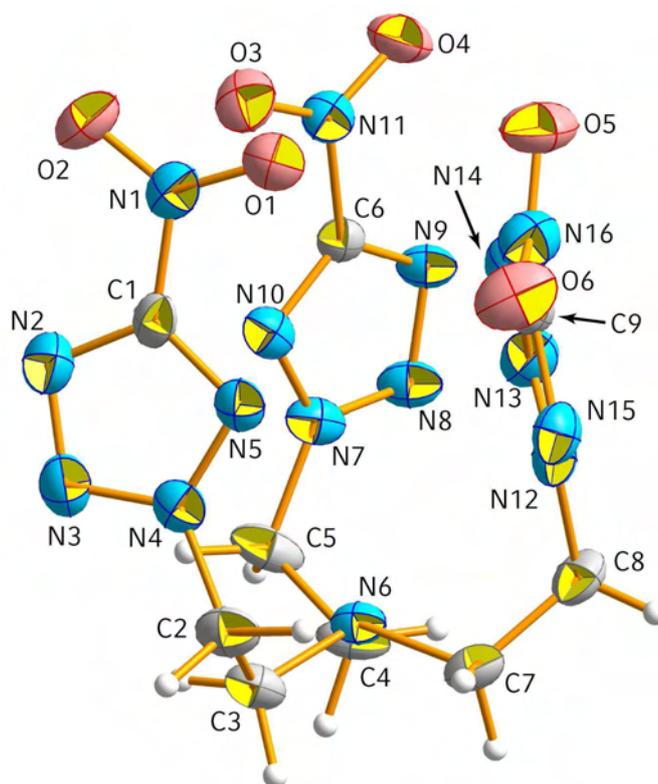
**Abbildung 13.** Blick auf die Einheitszelle von **8** entlang [010]  
Links: aus Ethanol, rechts aus Diethylether

In Folge dessen zeigt ein Blick auf die Einheitszelle entlang [010] die Moleküle in zwei Ketten angeordnet (Abbildung 13). In der durch Kristallisation aus Diethylether gefundenen Struktur sind derartige Wechselwirkungen nicht zu beobachten, die Dichten beider Isomorphen sind sehr ähnlich.

**Tabelle 5.** Strukturdaten von **8**

Lösemittel bei Kristallisation	Ethanol	Diethylether
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>11</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse / g/mol	361.71	361.71
Temperatur / K	100	100
Kristalldimensionen / mm	0.20 × 0.15 × 0.05	0.40 × 0.20 × 0.05
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	8.6455(6)	15.4136(6)
<i>b</i> / Å	15.8710(15)	7.0139(3)
<i>c</i> / Å	11.2354(7)	28.3346(11)
$\beta$ / °	90.672(7)	90.016(4)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1541.5(2)	3063.2(2)
<i>Z</i>	4	8
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.5586(2)	1.56865(10)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.291	0.293
<i>F</i> (000)	744	1488
$\theta$ -Bereich / °	4.26–25.00	4.18–25.00
Index-Bereiche	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Reflexionen, gemessen	5777	5301
Reflexionen, eindeutig	2707 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 5.7 %)	3016 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 9.0 %)
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0382 / 0.0585	0.1040 / 0.2494
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.1388 / 0.0685	0.1729 / 0.2770
Daten/Beschränkungen/Parameter	2707 / 0 / 217	5301 / 0 / 433
GOOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	0.626	1.057
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	-0.164 / 0.272	-0.292 / 0.706

Die molekulare Struktur von Verbindung **9** wurde in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle aufgeklärt (Tabelle 6, Abbildung 14). Die asymmetrische Einheit wird dabei aus einer Formeleinheit gebildet. Die Dichte der Verbindung ist mit 1.61924(9) g/cm<sup>3</sup> deutlich geringer als die des Methyl-Analogons **3**. Bindungslängen und -winkel wurden im Einklang mit der Erwartung<sup>[5]</sup> gefunden. Wie auch in **8** wird in **9** das Amin-Zentrum pyramidal gefunden. Intermolekulare Wechselwirkungen in Gestalt von Atomabständen unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien beteiligter Spezies wurden nicht gefunden. Wie auch bei **3** fällt die Hocker-ähnliche Gestalt des Moleküls auf. Alle drei 5-Nitro-2*H*-tetrazol-2-yl-Substituenten sind zu derselben Molekülseite ausgerichtet, die Annahme von elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Tetrazol-Ringsystemen liegt daher nahe. Wegen der zusätzlichen Methylen-Einheit zwischen Tetrazol-Substituent und Amin-Zentrum werden N<sub>Amin</sub>...C<sub>Tetrazol</sub>-Abstände von 4.43 Å (N6...C1 4.44(4) Å, N6...C6 4.42(3) Å und N6...C9 4.43(4) Å) in **9** um ca. 0.3 Å länger als in **3** (N6...C1 4.11(2) Å, N6...C5 4.08(19) Å und N6...C6 4.14(2) Å) gefunden. Dabei ist zu beachten, dass der um das Amin-Zentrum gefundenen Geometrie nach das freie Elektronenpaar des Amin-Zentrums in **3** eher in einem *p<sub>z</sub>*-ähnlichen und in **9** eher in einem *sp*<sup>3</sup>-ähnlichen Atomorbital erwartet wird. Da die räumliche Ausdehnung (in Längsrichtung des Orbitals) eines *sp*<sup>3</sup>-Atomorbitals geringer als die eines *p*-Atomorbitals gleicher Hauptquantenzahl ist, wirkt sich eine Änderung des Abstandes zwischen Amin-Zentrum und Tetrazol-Substituenten für **9** deutlicher als für **3** aus.



**Abbildung 14.** Asymmetrische Einheit von **9**

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C2—N4 1.458(4), C5—N7 1.467(3), C8—N12 1.460(4), C3—N6 1.465(4), C4—N6 1.467(3), C7—N6 1.463(4), C2—C3 1.517(4), C4—C5 1.499(4), C7—C8 1.514(4); C3—N6—C4 110.9(2), C4—N6—C7 112.3(2), C7—N6—C3 109.4(2).

**Tabelle 6.** Strukturdaten von **9**

Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>16</sub> O <sub>9</sub>
Molmasse / g/mol	440.30
Temperatur / K	100
Kristalldimensionen / mm	0.20 × 0.10 × 0.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	12.1245(4)
<i>b</i> / Å	9.9643(3)
<i>c</i> / Å	14.9821(5)
$\beta$ / °	93.757(3)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1806.13(10)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.61924(9)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.137
<i>F</i> (000)	904
$\theta$ -Bereich / °	4.19–24.00
Index-Bereiche	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 16 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 6 –13 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflexionen, gemessen	2817
Reflexionen, eindeutig	1939 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 2.6 %)
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0469 / 0.1296
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.0679 / 0.1364
Daten/Beschränkungen/Parameter	2817 / 0 / 280
GOOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	0.943
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	–0.250 / 0.686

Die elektronische Wechselwirkung zwischen Tetrazol-Substituenten und Amin-Zentrum wird somit in **9** schwächer als in **3** erwartet. Wie auch bei **3** beobachtet, führt die Umsetzung von **9** mit Salpetersäure nicht zum Nitrat-Salz.

### 2.3.3. Energetische Eigenschaften

Die Energetischen Eigenschaften von **9** wurden mit Hilfe der Bombenkalorimetrie untersucht. Die Bildungsenergie wurde als Mittelwert dreier Messungen zu  $\Delta_f H^\circ = 1229.8$  kJ/mol und die Bildungsenergie damit zu  $\Delta_f U^\circ = 2888.8$  kJ/kg bestimmt.

Mit einer Dichte von  $1.6192$  g/cm<sup>3</sup> können die Detonationsparameter von **9** mit Hilfe des EXPLO5-Programmes<sup>[15]</sup> berechnet werden (Tabelle 7).

**Tabelle 7.** Berechnete Detonationsparameter von **3** und **9**

	$\Delta_f U^\circ$ (kJ/kg)	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
<b>3</b>	253.5	-45.8	-4233	3427	244	7748
<b>9</b>	2888.8	-65.4	-6034	4224	251	7957

Obwohl Verbindung **9** eine deutlich höhere Bildungsenergie aufweist, werden die Detonationsgeschwindigkeiten annähernd vergleichbar erhalten. Die Detonationsgeschwindigkeit von **9** ist nur rund 200 m/s größer als die von **3** und mit der von Nitroglycol (8000 m/s<sup>[16]</sup>) vergleichbar.

Verbindung **9** weist bei Untersuchungen mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie einen Schmelzpunkt von 163 °C und einen Zersetzungspunkt von 251 °C auf. Die Empfindlichkeit gegenüber Schlag wurde zu  $E_{dr} = 4$  J (160–250  $\mu$ m), gegenüber Reibung zu 216 N und gegenüber elektrostatischer Entladung zu  $E_{el} = 0.1$  J bestimmt, somit ist **9** ein empfindlicher Primärexplosivstoff. Die Empfindlichkeiten der Verbindung gegenüber Schlag sind mit Ammoniumdinitramid vergleichbar, die Reibeempfindlichkeit ist deutlich geringer als die von RDX.

Ein Vergleich der homologen Verbindungen **3** und **9** bietet sich an (Tabelle 8).

**Tabelle 8.** Empfindlichkeiten der Verbindungen **3** und **9**

	<b>3</b>	<b>9</b>
$E_{dr}$ (J)	> 40 (>160 $\mu$ m)	4 (>160 $\mu$ m)
$F_r$ (N)	168–180 (>160 $\mu$ m)	216 (>160 $\mu$ m)
$E_{el}$ (J)	0.01 (>160 $\mu$ m)	0.1 (>160 $\mu$ m)
$F_p$ (°C)		163
$T_{dec}$ (°C)	125	251

Es wird festgestellt, dass das Triethylamin-Derivat **9** deutlich geringer empfindlich gegenüber Reibung und elektrostatischer Entladung ist, das Trimethylamin-Derivat **3** jedoch schlagunempfindlich ist. Somit scheint die für **3** formulierte und in **9** wahrscheinlich weniger stark auftretende elektronische Wechselwirkung zwischen dem Amin-Zentrum und den Tetrazol-Substituenten vorrangig Einfluß auf die Schlagempfindlichkeit der Verbindung zu haben. Die um den Faktor 10 geringere Empfindlichkeit der Verbindung **9** gegenüber elektrostatischer Entladung kann als Hinweis darauf, dass die elektronische Stabilisierung in Verbindung **9** weniger bedeutend als in **3** ist, gedeutet werden: Während eine Störung der Wechselwirkung durch elektrostatische Entladung in **3** bereits bei einer Belastung von 0.01 J zur explosiven Zersetzung der Verbindung führt, wird für **9** erst bei 0.1 J ähnliches Verhalten beobachtet. Die thermischen Stabilitäten der beiden Verbindungen verhalten sich ähnlich wie die Reibeempfindlichkeiten oder die Empfindlichkeiten gegen elektrostatische Entladung. Verbindung **9** zersetzt sich erst bei ca. 120 °C höheren Temperaturen als **3** aus der Schmelze, wohingegen **3** sich vor dem Schmelzen zersetzt. Dass thermisch belastbare energetische Verbindungen oftmals auch geringe Empfindlichkeiten gegenüber elektrostatischer Entladung haben, ist bereits literaturbekannt<sup>[23]</sup> und wird durch die Empfindlichkeiten der Verbindungen **3** und **9** bestätigt.

#### 2.4. Tris(2-nitratoethyl)amin

Tris(2-nitratoethyl)amin ist als freies Amin<sup>[24, 25]</sup> als auch als Nitratsalz wie auch die Nitratsalze der Nitratester der entsprechenden primären und sekundären Aminoalkohole länger bekannt und durch Nitrierung des Aminoalkohols Tris(2-hydroxyethyl)amin darstellbar.<sup>[26]</sup> Die Dichten dieser Verbindungen werden als  $< 1.5 \text{ g/cm}^3$  angegeben, ihre Detonationsgeschwindigkeiten liegen bei über 6500 m/s. Nach<sup>[27]</sup> ist die Schlagempfindlichkeit der Verbindungen vergleichsweise gering.

Allerdings wurde beobachtet, dass die Verbindungen bei längerer Lagerung Salpetersäure freisetzen, hygroskopische Eigenschaften aufweist und letztendlich hydrolysiert.<sup>[26]</sup> Daher ist die praktische Anwendung dieser Verbindungen als Explosivstoffe bislang ausgeblieben.

### 3. Energetische Derivate des *tert*-Butylamins

#### 3.1. Einleitung

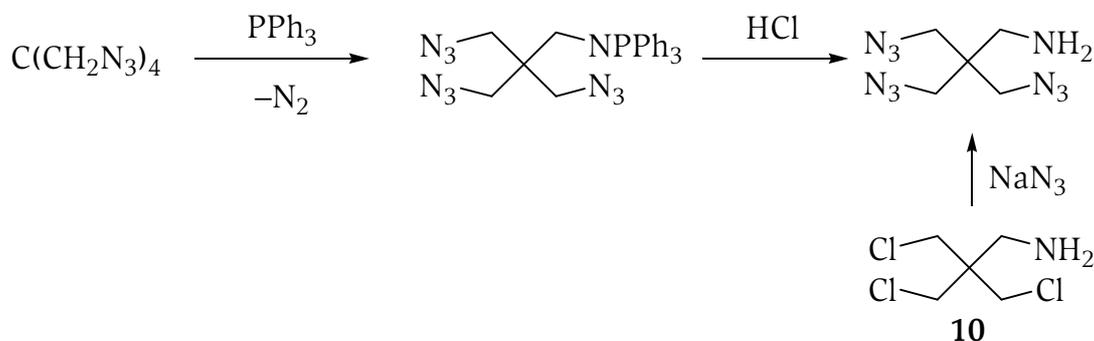
Weitere Derivate von Tris(alkyl)aminen, wie z.B. von Tris(propyl)amin, zeigen im Vergleich zu ihren leichteren Homologen aufgrund des erhöhten Kohlenstoffgehalts ungünstigere Sauerstoffbilanzen. Zudem steigt der Anteil des nicht-energetischen Kohlenwasserstoff-Gerüsts im Vergleich zum Anteil der energetischen Funktionalitäten im Molekül. Damit lassen die schwereren homologen Tris(alkyl)amine auch nach Funktionalisierung mit energetischen Gruppen keine bedeutsamen energetischen Eigenschaften erwarten.

Die Untersuchung verzweigter einfacher Alkanamine indes erscheint reizvoll, da hier der Zunahme des Kohlenwasserstoff-Anteils am Molekül durch mehrfache energetische Funktionalisierung entgegengewirkt werden kann. Da Tris(1,3-hydroxyprop-2-yl)amin im Rahmen dieser Untersuchungen nicht zugänglich war (vgl. Kapitel „KBX“) und Funktionalisierungen des Amins Bis(1,3-dihydroxyprop-2-yl)amin lediglich zum Nitrat-Nitramin KBX führten, wurde das Augenmerk auf energetische Derivate des *tert*-Butylamins gelegt.

Als Ausgangspunkt der Untersuchungen wurde Tris(hydroxymethyl)methanamin, welches auch als sog. Tris-Puffer in der Biochemie und Pharmazie Anwendung findet und leicht in die Chlorverbindung **10** überführt werden kann,<sup>[28]</sup> herangezogen.

#### 3.2. Tris(azidomethyl)methanamin

Tris(azidomethyl)methanamin kann entweder als Abbauprodukt des Pentaerythryltetraazids<sup>[29]</sup> oder durch nucleophile Substitution von ionischem Azid an Tris(chlormethyl)methanamin (**10**) erhalten werden<sup>[30]</sup> (Schema 4).



**Schema 4.** Synthese von Tris(azidomethyl)methanamin

Die Verbindung wird als explosive Flüssigkeit beschrieben, ihre Schlagempfindlichkeit wurde qualitativ mit einem Hammer geprüft<sup>[29]</sup>. Der dabei beobachteten heftigen Explosion zufolge ist Tris(azidomethyl)methanamin ein schlagempfindlicher Primärexplosivstoff. Umsetzung mit Salpetersäure erbrachte das Nitratsalz, welches sich als ebenfalls explosiv zeigte. Die Brisanz des Nitratsalzes wird als geringer im Vergleich zu Tris(azidomethyl)methanamin angegeben.<sup>[29]</sup> Experimente im Rahmen der vorliegenden Arbeit zeigten jedoch, dass die Darstellung von Tris(azidomethyl)methanamin wie in<sup>[30]</sup> beschrieben nicht zur vollständigen Substitution der Chlor-Atome führt, sondern ein Substanzgemisch der Substitutionsprodukte erbringt, welches auch durch Säulenchromatographie nur ungenügend aufzutrennen ist. Aus diesen Gründen wurden weitere Untersuchungen dieser bereits bekannten und als sehr empfindlich beschriebenen Verbindung unterlassen.

### 3.3. Tris(nitratomethyl)methanamin (nitrat)<sup>[31]</sup> (freie Base)<sup>[32]</sup>

Tris(nitratomethyl)methanamin und sein Nitratsalz sind durch Nitrierung von Tris(hydroxymethyl)methanamin mit Salpetersäure zugänglich und seit 1944 bekannt.<sup>[33]</sup> 1994 wurde ein Verfahren vorgeschlagen, mit welchem das Nitratsalz in Ausbeuten von 75 % unter sichereren Bedingungen erhalten werden kann.<sup>[34]</sup> Die Verbindung wurde dabei <sup>1</sup>H-kernresonanzspektroskopisch charakterisiert und ihr Schmelzpunkt zu 110–111 °C bestimmt. Da die Verbindung sogar bei Raumtemperatur nicht lagerbar ist, ist sie für praktische Anwendungen ungeeignet.<sup>[33]</sup>

### 3.4. Ringschluß-Reaktionen ausgehend von Tris(chlormethyl)methanamin

Die experimentelle Untersuchung weiterer energetisch substituierter *tert*-Butylamin-Derivate wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen, da erste Versuche zur Umsetzung von Tris(chlormethyl)methanamin (**10**) mit Ammonium-5-nitrotetrazolat nicht befriedigend verliefen.

Die bemerkenswerte Reaktivität von **10** lässt jedoch auf intra- und intermolekulare Reaktionen hoffen, deren Produkte energetisch weiter funktionalisiert werden könnten.

#### 3.5.1. Diazetidin, Aziridin oder Piperazin

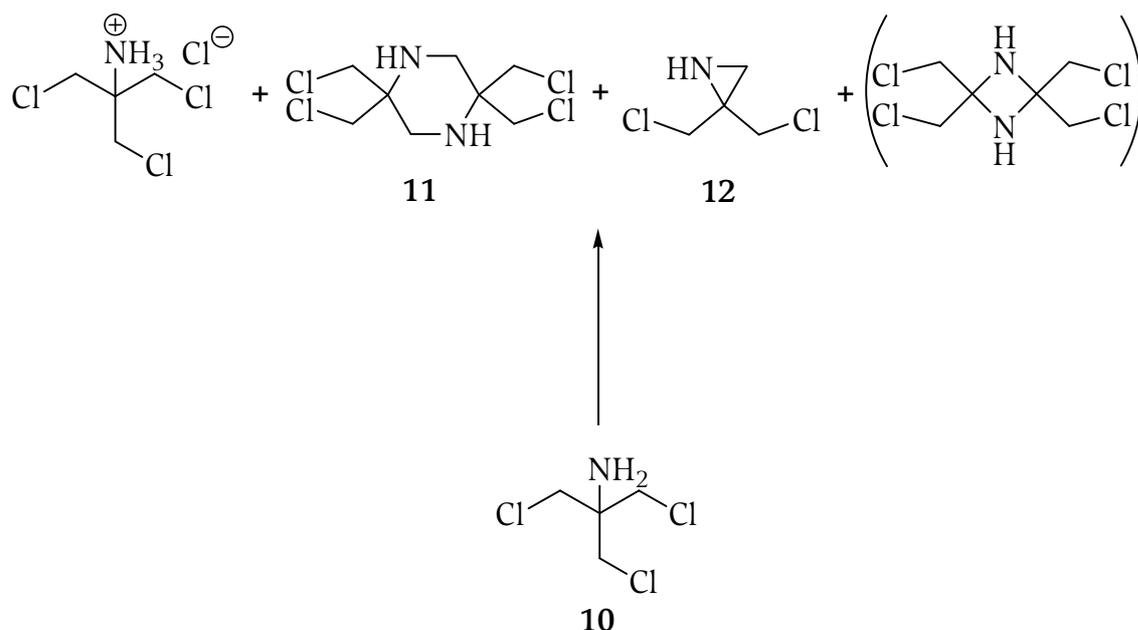
Bei längerer Lagerung oder in Anwesenheit von Basen wird die Bildung eines farblosen, kristallinen Feststoffs aus **10** beobachtet<sup>[28]</sup>. Die einfachste Erklärung stellt die Bildung von Tris(chloromethyl)methylammoniumchlorid dar (Schema 5). Experimentell konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass in der Tat das Chlorid-Salz von **10** das Hauptprodukt dieser Reaktion ist. Neben dem bereits 1948 entdeckten 2,2,5,5-Tetrakis(chlormethyl)-1,4-piperazin (**11**)<sup>[35]</sup> wurden auch 2,2-Bis(chlormethyl)-1-aziridin (**12**)<sup>[36]</sup> und 2,2,4,4-Tetrakis(chlormethyl)-1,3-diazetid<sup>[28]</sup> als Produkte von Kondensationsreaktionen erwartet.

Dabei sind die Reaktionsbedingungen, unter welchen die Produkte isoliert wurden unterschiedlich:

Das Dimerisationsprodukt **11** wurde in Ausbeuten von 12 bis 4.5 bis 12 % durch Umsetzung von **10** mit Natriumcarbonat unter Erhitzen oder durch Erhitzen bei 120 °C erhalten.<sup>[35]</sup>

Das Produkt der intramolekularen Kondensation (**12**) wurde in der vorliegenden Arbeit durch Einwirken von Natriumhydroxid auf **10** in 17 %iger Ausbeute erhalten. Dabei zeigte sich, dass das Aziridin-Derivat destillativ nur schwer von Tris(chlormethyl)methanamin zu trennen war und die Synthese nicht immer zuverlässig reproduzierbar war.

Das als 2,2,4,4-Tetrakis(chlormethyl)-1,3-diazetid<sup>[28]</sup> beschriebene Kondensationsprodukt entpuppte sich als Tris(chlormethyl)methylammoniumchlorid, Hinweise auf das Vorliegen eines 1,3-Diazetid<sup>[28]</sup>-Derivates konnten experimentell in der vorliegenden Arbeit nicht erhalten werden.



**Schema 5.** Kondensationsreaktionen an **11**

Die Synthesen der vorgestellten Verbindungen zeigten alle den Mangel geringer Ausbeuten und waren mitunter nicht einfach reproduzierbar.

Gemäß der Erwartung bleibt jedoch festzuhalten, dass bei hohen Temperaturen, z.B. mehrstündigem Erhitzen bei 120 °C das Produkt der intermolekularen Kondensation, 2,2,5,5-Tetrakis(chlormethyl)-1,4-piperazin (**11**), bei tieferen Temperaturen bevorzugt das Produkt der intramolekularen Kondensation, 2,2-Bis(chlormethyl)-1-aziridin (**12**), neben dem in beiden Fällen anfallenden Tris(chlormethyl)methylammoniumchlorid gefunden wird.

### 3.5.2. Synthesen und Charakterisierung

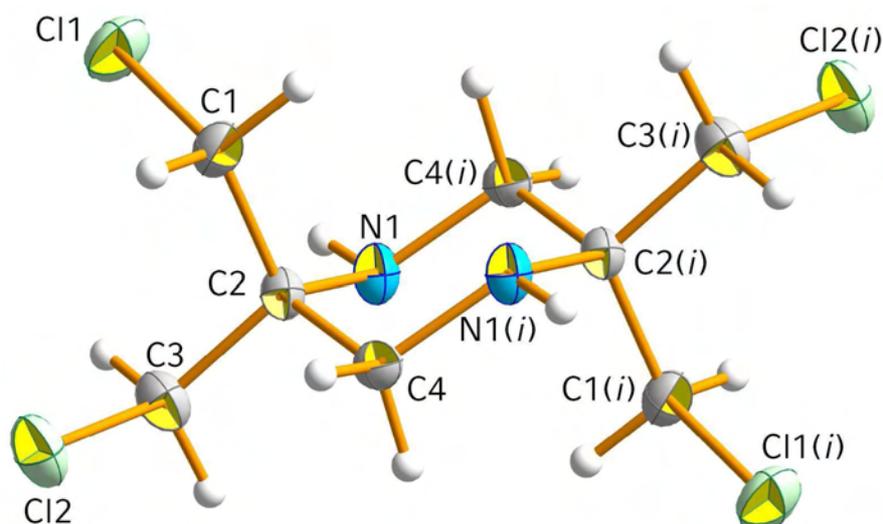
#### a. 2,2,5,5-Tetrakis(chlormethyl)-1,4-piperazin (**11**)

Umsetzung von **10** mit einem Überschuß an Kaliumhydroxid und katalytischen Mengen von Kaliumiodid in Aceton bei niedriger Temperatur erbrachte 2,2,5,5-Tetrakis(chlormethyl)-1,4-piperazin (**11**) nach vier Wochen bei -32 °C in Ausbeuten von nur 2 %. Die Darstellung aus **10** nach <sup>[35]</sup> war nicht reproduzierbar.

Die Verbindung wurde kernresonanzspektroskopisch und strukturell charakterisiert.

In Kernresonanzspektren aus deuteriertem Chloroform sind die Wasserstoffkerne des Sechsrings als Resonanz bei 2.86 ppm und die Amin-Wasserstoffkerne als stark verbreiterte Resonanz bei 1.95 ppm erkennbar. Die Resonanzen der Wasserstoffkerne der Chlormethyleinheiten erscheinen als Dupletts bei 3.76 und 3.68 ppm mit einer <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplung von 11 Hz. Die Resonanz der Methylen-Kohlenstoffkerne des Sechsrings wird im <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektrum bei 53.1 ppm und die Resonanz der quartären Kohlenstoffkerne bei 55.2 ppm beobachtet, die Resonanz der Chlormethyl-Gruppen ist bei 45.7 ppm feststellbar.

Die molekulare Struktur von **11** wurde in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit zwei Molekülen in der Elementarzelle gelöst (Abbildung 15, Tabelle 9). Die asymmetrische Einheit wird von der Hälfte des Moleküls gebildet. Durch Inversion an dem in der Mitte des Sechsrings gelegenen Inversionszentrum wird das vollständige Molekül generiert.



**Abbildung 15.** Molekulare Struktur von **11**

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1—C2 1.532(3), C1—Cl1 1.786(2), C2—N1 1.468(2), C2—C4 1.520(3), C2—C3 1.528(3), C3—Cl2 1.789(2), C4—N1(*i*) 1.468(2); C2—C1—Cl1 112.34(14), N1—C2—C4 106.93(15), N1—C2—C3 104.03(15), N1—C2—C1 114.16(17), C2—C3—Cl2 112.39(15), N1(*i*)—C4—C2 109.86(16). *i* = 1 - *x*, 2 - *y*, 1 - *z*.

Intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen in Gestalt von Atom-Abständen, welche kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien<sup>[22]</sup> der beteiligten Atome sind, wurden nicht gefunden.

**Tabelle 9.** Strukturdaten von **11**

Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
Molmasse / g/mol	280.02
Temperatur / K	200
Kristalldimensionen / mm	0.30 × 0.20 × 0.10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	6.7015(4)
<i>b</i> / Å	8.5722(5)
<i>c</i> / Å	10.5893(7)
$\beta$ / °	103.007(6)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	592.71(7)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.569
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.962
<i>F</i> (000)	288
$\theta$ -Bereich / °	3.9–25.9
Index-Bereiche	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflexionen, gemessen	4933
Reflexionen, eindeutig	1040 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 3.5 %)
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0271 / 0.0603
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.0463 / 0.0681
Daten/Beschränkungen/Parameter	1040 / 1 / 68
GOOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.062
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	-0.27 / 0.20

Da die Ausbeute bei der Synthese der Verbindung mit nur 2 % ausserordentlich gering ist, wurden weitere Untersuchungen ihrer energetisch funktionalisierten Derivate unterlassen.

Eine wirtschaftliche Synthese energetischer Verbindungen auf Grundlage von **11** ist damit ohne vorige signifikante Optimierung der Darstellung von **11** nicht zu erwarten.

b. 2,2-Bis(chlormethyl)-1-aziridin (**12**)

Bei der Synthese von **10** nach <sup>[36]</sup> wird 2,2-Bis(chlormethyl)-1-aziridin (**12**) erhalten, wenn das *in situ* generierte **10** in Natronlauge (3.6 Äquivalente) bei 50 °C erwärmt wird. Destillative Aufarbeitung erbrachte das Produkt in 17 %iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit. Wird **12** in Natronlauge (0.03 Äquivalente) bei Raumtemperatur umgesetzt, wird zunehmend die Bildung von **10** beobachtet.

Verbindung **12** wurde im Rahmen dieser Arbeit kernresonanzspektroskopisch charakterisiert. In deuteriertem Chloroform erscheinen die Schwerpunkte der Resonanzen der Wasserstoffkerne der Chlormethyl-Funktionalitäten bei 3.78 und 3.56 ppm. Dabei spalten die Signale der beiden Wasserstoffkerne in jeweils zwei Resonanzen mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 1:2 auf. Auch die bei 1.92 ppm gefundene Resonanz der Methylen-Wasserstoffkerne des Dreirings ist zu einem Duplett aufgespalten. Der Wasserstoffkern der Aziridin-Aminofunktionalität erscheint als Resonanz bei 0.82 ppm. Die Resonanzen erscheinen verbreitert. In <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektren aus deuteriertem Chloroform zeigen sich die Kohlenstoffkerne der Chlormethyl-Funktionalitäten als Resonanzen bei 47.8 und 47.4 ppm, der quartäre Kohlenstoffkern wird bei 39.4 ppm und der Methylen-Kohlenstoffkern des Dreirings bei 32.1 ppm beobachtet. Diese Daten bestätigen die bereits publizierten Werte<sup>[36]</sup>.

c. Weitere Umsetzungen

Die geringen Ausbeuten bei den Synthesen der beiden oben genannten Heterozyklen machen weitere Umsetzungen zu energetischen Verbindungen nicht ökonomisch sinnvoll. Aus diesem Grunde wurden weitere Umsetzungen zu energetischen Aziridinen und Piperazinen im Rahmen der vorliegenden Arbeit unterlassen.

#### 4. Fazit

Ausgehend von Tris(chlormethyl)amin (**1**) wurden die energetischen Trimethylamin-Derivate **2** und **3** untersucht.

Dabei wurden die Kristallstrukturen von **1** und **3** aufgeklärt und die Molekülstruktur von **2** auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechnet. Alle drei Amine weisen bemerkenswert planare Amin-Zentren und synklinal angeordnete Bindungen zu den Substituenten auf. Diese Eigenschaft und das chemische Verhalten der Verbindungen **1** und **2** – insbesondere die leichte Substituierbarkeit oder Hydrolyse – kann mit Immonium-Resonanz erklärt werden, die Planarität der Amin-Zentren der Verbindungen wurde untereinander und mit literaturbekannten Verbindungen verglichen. Im Gegensatz zu den Verbindungen **1** und **2** ist **3** nicht hydrolyseempfindlich und im Gegensatz zu **2** sogar nicht schlagempfindlich. Obwohl **3** sich unter starker mechanischer Beanspruchung in einer heftigen Explosion zersetzt, wurde bei langsamem Erhitzen im Zuge der dynamischen Differenzkalorimetrie und der Schmelzpunktbestimmung exotherme Zersetzung in Gestalt einer Verfärbung beobachtet. Die geringe Empfindlichkeit von **3** konnte durch Berechnungen des elektronischen Oberflächenpotentials auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau erklärt werden und steht in enger Beziehung zu den oben erwähnten strukturellen Besonderheiten der Verbindung.

Umsetzung von **1** mit Kaliumnitroformat mit dem Ziel ein dreifach Trinitromethyl-substituiertes Trimethylamin-Derivat zu erhalten erbrachte anstelle des beabsichtigten Moleküls die bekannte Verbindung Bis(2,2,2-trinitroethyl)amin (**4**), welche mit dieser Arbeit erstmals kernresonanzspektroskopisch charakterisiert wurde. Die Aufklärung der Molekülstruktur von **4** durch Röntgenbeugung bestätigte die publizierten Daten.

Für die Verwendung als neuartige energetische Materialien ist **2** aufgrund seiner starken Hydrolyse-Neigung und extremen Empfindlichkeit ungeeignet. Verbindung **4** weist zwar eine positive Sauerstoffbilanz von +7 % und mit RDX vergleichbare Detonationsparameter auf, zersetzt sich aber bereits oberhalb 112 °C. Auch **3** zersetzt sich ohne voriges Schmelzen bei einer Temperatur, welche zwar mit 125 °C knapp oberhalb der für **4** gemessenen Zersetzungstemperatur liegt, aber für praktische Anwendungen immer noch zu niedrig ist.

Die beobachtete geringe Basizität von **3** verhinderte zwar die Synthese energetischer Salze ausgehend von **3**, deutet aber stark auf eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Tetrazol-Ringsystemen und dem freien Elektronenpaar des Amin-Zentrums in **3** hin, was wiederum zur Erklärung der beobachteten geringen Empfindlichkeit der Verbindung herangezogen werden kann. Diese *Push-Pull*-Stabilisierung erfolgt dabei nicht entlang von Mehrfachbindungen (wie z.B. in FOX-7:  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ), sondern direkt durch den Raum und stellt damit eine Besonderheit dar.

Weiter gelangen die Synthesen der Triethylamin-Derivate **5–9**, welche vollständig und zum teil auch strukturell charakterisiert wurden. Die bereits bekannte Azido-Verbindung **6** wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit vollständig beschrieben und ihre energetischen Eigenschaften untersucht. Es wurde eine vergleichsweise geringe Detonationsgeschwindigkeit von 6858 m/s für **6** auf Grundlage bombenkalorimetrischer Messungen errechnet. Die Umsetzung des Hautkampfstoffes **5** mit einem Überschuß 5-Nitrotetrazolat erbrachte je nach Reaktionsbedingungen die Verbindungen **7–9**, von denen **8** und **9** strukturell charakterisiert werden konnten. Dabei konnte Isomorphie für Verbindung **8** beobachtet werden. Eines der beiden Isomorphen zeigt deutliche intermolekulare Wechselwirkungen in Gestalt kurzer  $\text{C}\cdots\text{Cl}$ -Abstände. Die energetische Verbindung **9** wurde vorgestellt und vollständig charakterisiert. Die Aufklärung der molekularen Struktur durch Röntgenbeugung zeigt anders als die homologe Verbindung **3** ein pyramidales Amin-Zentrum bei ebenfalls synklinaler Anordnung der  $\text{C}-\text{N}_{\text{Tetrazol}}$ -Bindungen. Entsprechend wird die für **3** vermutete *Push-Pull*-Stabilisierung durch den Raum deutlich schwächer erwartet. Diese Erwartung wird durch die deutlich höhere Empfindlichkeit der Verbindung **9** gegenüber Schlag bestätigt. Wie auch bei **3** gelang auch im Falle von **9** die Synthese energetischer Salze nicht.

Weiter wurden Kondensationsreaktionen des Tris(chlormethyl)methanamins untersucht. Die dabei erhaltenen Verbindungen 2,2,5,5-Tetrakis(chlormethyl)-1,4-piperazin (**11**) und 2,2-Bis(chlormethyl)-1-aziridin (**12**) stellen zwar prinzipiell interessante Verbindungen zur weiteren energetischen Funktionalisierung dar, allerdings konnten sie – wie auch in bereits veröffentlichten Untersuchungen anderer Forscher – nur mit sehr geringen Ausbeuten bzw. mit Edukt verunreinigt erhalten werden. Daher wurden energetische Abkömmlinge der Verbindungen **11** und **12** im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht.

## 5. Experimenteller Teil

Die Verbindungen **4**, **6** und **9** sind explosionsgefährliche Stoffe, deren Synthese und Handhabung geeignete Schutzvorkehrungen erforderlich machen.

### 5.1. Tris(chlormethyl)amin (**1**)

Nach <sup>[4]</sup> wurde Hexamethylentetramin (3.5 g, 25 mmol) mit Phosphorpentachlorid (21 g, 100 mmol) in frisch destilliertem Dichlormethan (75 mL) suspendiert und unter Stickstoff unter Rückfluß auf 55 °C für 21 Stunden erwärmt.

Das Lösemittel wurde unter Raumdruck abdestilliert und der hellgrüne Rückstand im Vakuum sublimiert (60 °C, 0.5 mbar). Es wurden 3.9 g (24 %) **1** als farblose Kristalle erhalten.

Das Produkt hydrolysiert leicht zu Hexamethylentetramin.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.12 ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 64.7 ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -306 ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3044 (27), 2989 (55), 2938 (10), 2869 (4), 1475 (5), 1440 (16), 1387 (8), 1294 (8), 1274 (7), 1146 (8), 657 (39), 587 (20), 467 (51), 354 (4), 263 (100).

### 5.2. Tris((5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)methyl)amin (**3**)

Unter Stickstoff wurde in einem Schlenk-Rundkolben **1** (0.64 g, 4.0 mmol) in frisch destilliertem Dichlormethan (10 mL) vorgelegt und bei Raumtemperatur mit Ammonium-5-nitrotetrazolat (2.63 g, 20 mmol) zugeben. Die resultierende Suspension wurde innig gerührt.

Die Suspension wurde nach 18 Stunden filtriert und das Filtrat nach Waschen des Filterrückstandes mit Aceton (20 mL), was eine deutliche Trübung des Filtrats zur Folge hatte, eingengt. Nach Einengen des Filtrats wurden 0.55 g (31 %) **3** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.67 ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 73.0 (CH<sub>2</sub>), 72.7 (CNO<sub>2</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0 / -35 / -68 / -81 (Tetrazol), -26 (CNO<sub>2</sub>), -363 (Amin-N) ppm.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3024 w, 2982 w, 1562 vs, 1483 m, 1454 m, 1429 m, 1415 s, 1377 m, 1313 s, 1273 m, 1209 m, 1125 m, 1068 w, 1028 w, 993 m, 959 w, 896 w, 839 m, 752 m, 690 m, 659 w.

Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2983 (13), 1563 (9), 1484 (13), 1416 (100), 1309 (7), 1227 (5), 1151 (9), 1064 (18), 1049 (24), 1029 (32), 958 (4), 893 (5), 836 (6), 774 (7), 690 (4), 539 (4), 398 (17), 352 (7), 232 (11).

DSC (25–350 °C, 4 K/min): Zersetzung oberhalb 125 °C mit Verfärbung nach Gelb, kein Schmelzpunkt oder -bereich.

$E_{dr} > 40$  J,  $F_T = 168$ –180 N,  $E_{el} = 0.01$  J (160–250  $\mu$ m).

### 5.3. Bis(2,2,2-trinitroethyl)amin (**4**)

Tris(chlormethyl)amin (**1**, 0.21 g, 1.3 mmol) wurde unter Stickstoff in frisch destilliertem Dichlormethan (10 mL) gelöst. Kaliumnitroformat (0.7 g, 4 mmol) wurde bei Raumtemperatur zugegeben und die Suspension über 30 Stunden bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt. Weiteres Kaliumnitroformat (0.24 g, 1.3 mmol) wurde zugegeben und die Suspension für fünf weitere Tage gerührt. Die Suspension wurde unter Stickstoff filtriert und der Filtrückstand mit frisch destilliertem Dichlormethan (2 mL) gewaschen.

Eluat und Filtrat wurden vereinigt und eingengt. Es wurde **4** als Hauptprodukt der Umsetzung erhalten und konnte durch Umkristallisation aus Chloroform aufgereinigt werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 4.45$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2$ ), 3.27 (quint., 1 H; NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 128.1$  ( $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ), 52.9 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{14}\text{N-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -31$  ( $\text{NO}_2$ ) ppm.

#### 5.4. Tris(2-chlorethyl)amin (**5**)

Tris(2-chlorethyl)amin (**5**) ist ein gefährlicher Hautkampfstoff, der nach unbemerktem Hautkontakt zu schweren und langsam verheilenden Verätzungen führt. Bei der Synthese der Verbindung und beim Umgang mit ihr ist geeignete Schutzbekleidung zu tragen. Kontaminierte Oberflächen sind mit Natriumhypochlorit-Lösung und Ammoniakwasser zu reinigen.

In einem 50 mL-Rundkolben wurde Tris(2-chlorethyl)ammoniumchlorid (**2**, 2.4 g, 10 mmol) in Methanol (3 mL) suspendiert und unter Rühren mit Natriumhydroxid (0.43 g, 11 mmol) versetzt. Die Suspension wurde 90 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt.

Destillation im Vakuum erbrachte 1.88 g (94 %) **5** als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.49$  (t, 2 H,  $^3J_{\text{CH}} = 7$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2.95 (t, 2 H,  $^3J_{\text{CH}} = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56.8$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 42.2 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm.

Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3005 (22), 2960 (100), 2849 (25), 1445 (19), 1051 (7), 1010 (7), 721 (32), 662 (26).

#### 5.5. Tris(2-azidoethyl)amin (**6**)

Zu einer Lösung von **5** (0.69 g, 3 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (2 mL) wurde Natriumazid (0.89 g, 14 mmol) gegeben und die resultierende Suspension zwei Stunden unter Rückfluß auf 95 °C erwärmt.

Die Suspension wurde in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser (6×5 mL) gewaschen und über Aluminiumoxid filtriert. Einengen des Filtrats erbrachte 0.53 g (70 %) **6** als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.23$  (t,  $^3J_{\text{CH}} = 3$  Hz, 2 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.67 (t,  $^3J_{\text{CH}} = 3$  Hz, 2 H;  $\text{CH}_2\text{N}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 53.5$  ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 49.3 ( $\text{CH}_2\text{N}_3$ ) ppm.

$^{14}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -134$  ( $\text{N}_\beta$ ),  $-171$  ( $\text{N}_\gamma$ ),  $-313$  ( $\text{N}_\alpha$ ) ppm.

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2936 w, 2828 w, 2086 vs, 1451 m, 1346 m, 1271 s, 1156 m, 1118 m, 1058 s, 966 w, 910 m, 831 w, 768 w, 734 w.

Raman (400 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2942 (100), 2882 (57), 2842 50, 2096 (28), 1451 (43), 1298 (28), 1270 (28), 1235 (30), 1155 (12), 1056 (15), 967 (14), 912 (21), 837 (23), 764 (9), 731 (9), 636 (16), 233 (43).

$T_{\text{dec}} = 161$  °C (DSC)

$E_{\text{dr}} = 10$  J,  $F_{\text{r}} = 120$  N

#### 5.6. *N,N*-Bis(2-chlorethyl)-2-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethanamin (**7**)

Ammonium-5-nitrotetrazolat-Hemihydrat (2.12 g, 15 mmol) wurde in Dichlormethan (11 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur mit Tris(2-chlorethyl)amin (0.58 g, 2.8 mmol) versetzt. Die Suspension wurde sechs Tage lang bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde der suspendierte farblose Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde nach Waschen des Filtrerrückstandes mit Dichlormethan (25 mL) eingengt. Säulenchromatographische

Auftrennung (Dichlormethan) erbrachte **7** (0.33 g, 41 %) als schwach gelbe Flüssigkeit ( $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.68$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.78$  (t,  $^3J_{\text{CH}} = 6.6$  Hz, 2 H;  $\text{CH}_2\text{N}_{\text{Tetrazol}}$ ), 3.48 (t,  $^3J_{\text{CH}} = 7.0$  Hz, 6 H;  $\text{NCH}_2$ ), 3.38 (t,  $^3J_{\text{CH}} = 6.6$  Hz, 2 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.94 (t,  $^3J_{\text{CH}} = 7$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 55.8$  ( $\text{CH}_2\text{N}_{\text{Tetrazol}}$ ), 53.4 ( $\text{NCH}_2$ ), 53.0 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 41.6 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) ppm.

$^{14}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -36$  ( $\text{CNO}_2$ ),  $-94$  ( $\text{N}_{\text{Tetrazol}}$ ),  $-345$  ( $\text{N}_{\text{Amin}}$ ) ppm.

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3003 w, 2962 w, 2839 w, 1562 m, 1462 m, 1447 m, 1413 w, 1356 m, 1312 m, 1256 m, 1224 m, 1113 s, 1070 w, 1041 m, 1012 m, 944 m, 915 m, 837 m, 733 vs, 721 vs, 659 vs.

Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3008 (23), 2961 (100), 2851 (26), 1562 (9), 1443 (25), 1413 (27), 1313 (12), 1123 (10), 1030 (17), 937 (9), 722 (37), 660 (33), 421 (15), 239 (17).

MS (DCI+):  $m/z$  (%) = 283.2 (31;  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 233.2 (7,  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}_2]^+$ ), 204.2 (100,  $[\text{M}-(\text{NO}_2+\text{Cl})]^+$ ), 168.2 (94,  $[\text{M}-\text{N}_4\text{CNO}_2]^+$ ), 154.1 (31), 142.2 (12), 57.2 (52), 43.1 (12).

$T_{\text{dec}} = 221$  °C (DSC)

### 5.7. *N*-(2-Chlorethyl)-2-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)-*N*-(2-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethyl)ethanamin (**8**)

Ammonium-5-nitrotetrazolat-Hemihydrat (1.40 g, 10 mmol) wurde in *N,N*-Dimethylformamid (6.3 mL) mit Natriumbromid (0.25 g, 2.4 mmol) gelöst und nach Zugabe von Tris(2-chlorethyl)amin (0.47 g, 2.3 mmol) unter Rückfluß sechs Stunden bei 90–95 °C erwärmt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat zu Eis (16 mL) gegeben. Es wurde ein bräunliches viskoses Öl erhalten, welches in Ethylacetat (20 mL) aufgenommen und säulenchromatographisch mit Diethylether gereinigt wurde. Elution der Chromatographiesäule mit Ethanol erbrachte 0.81 g (96 %) **8** als farblos kristallinen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.73$  (t,  $^3J_{\text{CH}} = 6.6$  Hz, 4 H;  $\text{N}_{\text{Tetrazol}}\text{CH}_2$ ), 3.34 (t,  $^3J_{\text{CH}} = 7.0$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.26 (t,  $^3J_{\text{CH}} = 6.6$  Hz, 2 H;  $\text{CH}_2\text{N}_{\text{Tetrazol}}$ ), 2.88 (t,  $^3J_{\text{CH}} = 7.0$  Hz, 2 H;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 55.5$  ( $\text{CH}_2\text{N}_{\text{Tetrazol}}$ ), 53.1 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 53.0 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 41.4 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) ppm.

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2954 vw, 2819 vw, 1727 w, 1660 w, 1557 s, 1486 w, 1478 w, 1450 m, 1436 m, 1418 m, 1384 w, 1347 w, 1315 s, 1284 m, 1262 w, 1221 m, 1200 w, 1174 w, 1108 m, 1072 m, 1036 m, 985 m, 968 w, 942 w, 932 w, 891 w, 876 w, 826 vs, 728 w, 710 w, 693 m, 658 s.

Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3018 (14), 2976 (48), 2854 (13), 2822 (12), 1561 (11), 1478 (37), 1455 (15), 1419 (100), 1392 (12), 1359 (10), 1317 (16), 1191 (13), 1151 (20), 1110 (12), 1071 (6), 1034 (53), 934 (5), 837 (7), 775 (9), 730 (7), 693 (5), 658 (14), 540 (7), 431 (8), 362 (6), 283 (7), 236 (5).

$F_p = 92$  °C,  $T_{\text{dec}} = 236$  °C (DSC).

### 5.8. Tris(2-(5-nitro-2*H*-tetrazol-2-yl)ethyl)amin (**9**)

Ammonium-5-nitrotetrazolat-Hemihydrat (1.31 g, 9 mmol) wurde in *N,N*-Dimethylformamid (6.3 mL) mit Natriumbromid (0.24 g, 2.4 mmol) gelöst und nach Zugabe von Tris(2-chlorethyl)amin (0.47 g, 2.3 mmol) unter Rückfluß drei Tage lang bei 85–90 °C erwärmt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat zu Eis (16 mL) gegeben. Es wurde ein bräunliches viskoses Öl erhalten, welches in Ethylacetat (20 mL) aufgenommen und säulenchromatographisch mit Ethylacetat aufgetrennt wurde. Es wurden 0.12 g (12 %) **9** ( $R_f(\text{EtOAc}) = 0.19$ ) als schwach gelblicher kristalliner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 4.59$  (t,  $^3J_{\text{CH}} = 5.3$  Hz, 6 H;  $\text{N}_{\text{Tetrazol}}\text{CH}_2$ ), 3.15 (t,  $^3J_{\text{CH}} = 5.3$  Hz, 6 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 53.3$  ( $\text{CH}_2\text{N}_{\text{Tetrazol}}$ ), 52.1 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm.

$^{14}\text{N-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = -24$  ( $\text{CNO}_2$ ) ppm.

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2955 w, 2923 w, 2854 w, 1720 vw, 1662 vw, 1556 vs, 1471 m, 1459 m, 1437 m, 1415 s, 1362 m, 1314 s, 1272 w, 1228 m, 1184 w, 1102 w, 1070 m, 1031 m, 992 m, 943 w, 888 m, 837 vs, 774 w, 735 w, 714 w, 693 w, 684 w, 663 s.

Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2976 (41), 2876 (14), 1565 (13), 1474 (25), 1418 (100), 1363 (15), 1317 (15), 1191 (17), 1140 (12), 1030 (39), 838 (9), 775 (11), 356 (11), 243 (10).

Elementaranalyse: Berechnet (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>16</sub>O<sub>6</sub>), gefunden (%): C 24.6, 24.6; H 2.8, 3.2; N 50.9, 50.0.

$F_p = 163$  °C,  $T_{dec} = 251$  °C (DSC)

$E_{dr} = 4$  J,  $F_T = 216$  N,  $E_{el} = 0.1$  J (160–250  $\mu$ m)

### 5.9. Tris(chlormethyl)methanamin (10)

Nach <sup>[28]</sup> wurde in einem 100 mL-Rundkolben Tris(hydroxymethyl)methanamin (12 g, 99 mmol) in Pyridin (16.4 mL) vorgelegt und nach Zugabe von Thionylchlorid (24 mL, 337 mmol) unter Rückfluß auf 140 °C erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr festzustellen war.

Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde der Rückstand in gesättigter, wässriger Natriumcarbonatlösung aufgenommen und mit Toluol (8 × 15 mL) extrahiert. Das organische Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Unterdruck eingengt. Die resultierende Flüssigkeit wurde im Vakuum destilliert und erbrachte 5.4 g (31 %) Tris(chlormethyl)methanamin als farblose Flüssigkeit ( $K_p = 25$ – $27$  °C,  $2.6 \cdot 10^{-2}$  mbar).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.5$  (m, 6 H; CH<sub>2</sub>), 1.69 (s, 1 H; NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 56.5$  (C<sub>q</sub>), 47.7 (CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -348$  ppm.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3648 w, 3379 w, 3304 w, 3011 w, 2962 m, 2848 w, 1588 w, 1469 w, 1432 s, 1344 w, 1297 w, 1263 m, 1243 w, 1201 w, 1104 w, 1078 w, 892 m, 844 m, 795 m, 771 s, 755 s, 732 s, 702 s, 619 w.

Raman (400 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3321 (19), 3014 (35), 2965 (90), 1434 (27), 1300 (12), 1193 (14), 803 (26), 775 (34), 730 (55), 704 (100), 531 (12), 463 (16), 375 (18), 329 (13), 285 (47), 222 (20).

Elementaranalyse: Berechnet (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCl<sub>3</sub>), gefunden (%): C 27.2, 27.5; H 4.6, 4.6; N 7.9, 8.1; Cl 60.3, 57.2.

### 5.10. 2,2,5,5-Tetrakis(chlormethyl)-1,4-piperazin (11)

Auf dem Eisbad wurden Kaliumhydroxid (1.5 g, 27 mmol) und Kaliumiodid (0.34 g, 2 mmol) in Aceton (5 mL) suspendiert. Die Suspension wurde nach Zugabe von Tris(chlormethyl)methanamin (0.97 g, 5 mmol) eine Stunde lang innig gerührt und dann bei –32 °C verwahrt. Nach drei Tagen wurde die Suspension filtriert und der Filtrerrückstand mit Aceton (5 mL) gewaschen. Eluat und Filtrat wurden vereinigt und nach Zugabe von Wasser (10 mL) mit Dichlormethan (3×10 mL) extrahiert. Das organische Extrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Säulenchromatographische Auftrennung (Diethylether) des Rohprodukts erbrachte 2,2,5,5-Tetrakis(chlormethyl)-1,4-piperazin (32 mg, 2 %) als farblosen kristallinen Feststoff der ersten Fraktion ( $R_f(\text{Et}_2\text{O}) = 0.92$ ).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.77$  (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>Cl), 3.68 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>Cl), 2.86 (s, 4 H; NCH<sub>2</sub>), 1.95 (br s, 2 H; NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 55.2$  (C<sub>quart</sub>), 53.1 (CH<sub>2</sub>N), 45.0 (CH<sub>2</sub>Cl) ppm.

### 5.14. 2,2-Bis(chlormethyl)-1-aziridin (12)

Tris(hydroxymethyl)methanamin (11 g, 99 mmol) wurde nach <sup>[36]</sup> in Pyridin (16.4 mL, 202 mmol) gelöst und nach Zugabe von Thionylchlorid (24 mL, 337 mmol) unter Rückfluß für fünf Stunden auf 140 °C erhitzt.

Nach Erkalten wurde der erhaltene braune Rückstand tropfenweise mit Natronlauge (2 M) auf pH = 10 eingestellt und mit Dichlormethan (5 × 70 mL) extrahiert. Das organische

Extrakt wurde nach Trocknen über Magnesiumsulfat bis zur Trockne eingeengt, der Rückstand wurde mit Salzsäure (2 M, 50 mL) versetzt und bis zur Trockne eingeengt. Der erhaltene Feststoff wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit Wasser (20 mL), dann Schwefelsäure (3 mM, 30 mL; 5.6 mL konz. Schwefelsäure in 24 mL Wasser) versetzt. Die Lösung wurde unter Rückfluß bei 50 °C bis zum Ende der Gasentwicklung erhitzt und dann mit dem Eisbad auf 10 °C gekühlt und bei dieser Temperatur langsam mit Natronlauge (0.8 M, 25 mL) auf  $pH = 13$  eingestellt, so dass die Temperatur der Lösung dabei bei unter 30 °C gehalten wurde. Nach dreistündigem Erhitzen bei 50 °C wurde die Lösung mit Dichlormethan (4 × 30 mL) extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Extrakt eingeengt und im Vakuum destilliert. Es wurden 2.32 g (17 %) **12** als farblose Flüssigkeit ( $K_p = 35-36$  °C, 0.25 mbar) erhalten.

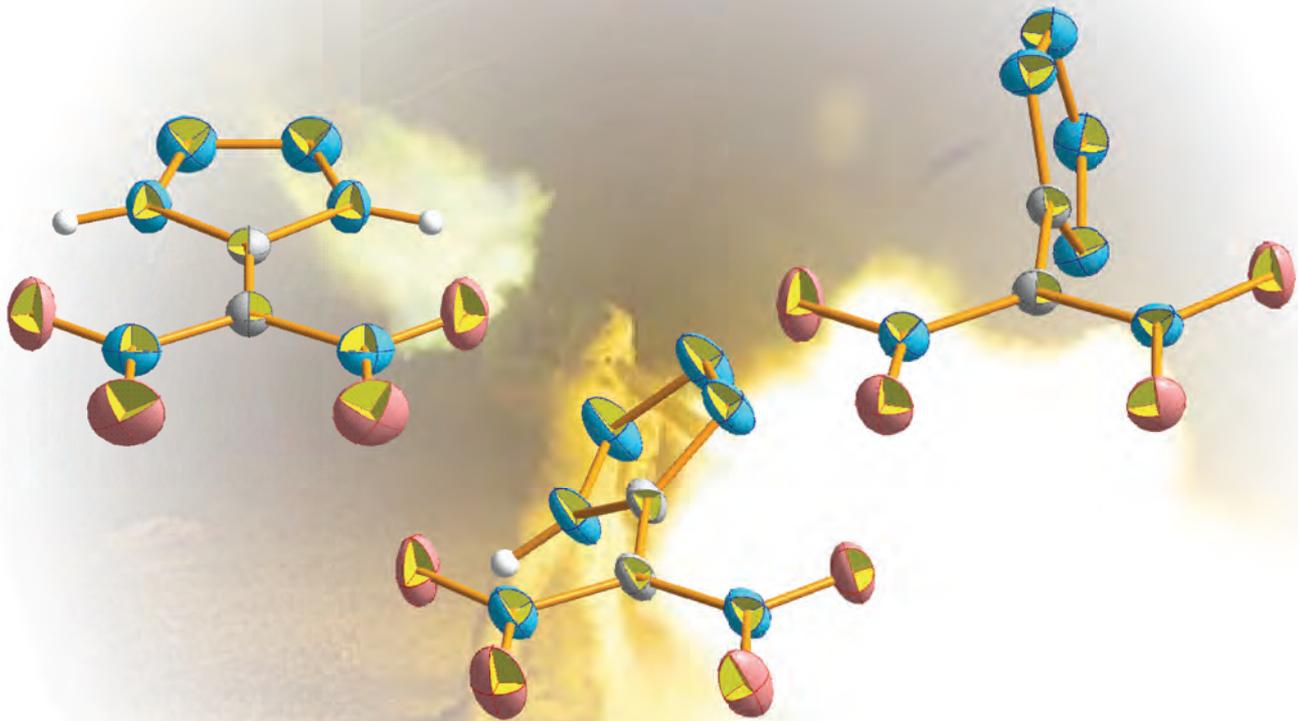
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.65$  (m, 4 H;  $\text{CH}_2$ ), 1.90 (m, 2 H;  $\text{CH}_2$ ), 0.82 (s, 1 H; NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 47.9$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 39.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm.

## 6. Literatur

- [1] H. Bürger, H. Niepel, G. Pawelke, *J. Mol. Struct.* **1979**, *54*, 159-174.
- [2] R. L. Livingston, G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4866-4869.
- [3] B. Beagley, A. R. Medwid, *J. Mol. Struct.* **1977**, *38*, 229-238.
- [4] E. Fluck, P. Meiser, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 721.
- [5] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [6] H.-Y. Yoo, Promotion, Technische Universität Chemnitz (Chemnitz), **2007**.
- [7] B. Miehlisch, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
- [8] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- [9] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796-6806.
- [10] K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7410-7415.
- [11] A. K. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning, Jr., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *388*, 339-349.
- [12] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358-1371.
- [13] EG A.14: Prüfverfahren nach Anhang I Teil A.14 der Richtlinie 92/69/EWG der Kommission vom 31. Juli 1992 zur Siebzehnten Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt (ABl. EG Nr. L 383 A S.1 (S.87)), **1992**.
- [14] P. Politzer, J. S. Murray, *Theoretical and Computational Chemistry (Bd. 13, Teil 2)*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [15] M. Sucasca, *EXPLOS Program*, Zagreb, HR, 2005.
- [16] P. W. Cooper, *Explosive Engineering*, Wiley-VCH, New York, **1976**.
- [17] A. Dimitrov, H.-G. Mack, S. Ruediger, K. Seppelt, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11401-11405.
- [18] M. Göbel, T. M. Klapötke, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1-19.
- [19] R. C. Gupta, *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents*, Academic Press, **2009**.
- [20] M. B. Frankel, E. R. Wilson (Rockwell Int. Corp.), US, US 4 499 723, **1985**.
- [21] E. F. Witucki, E. R. Wilson, J. E. Flanagan, M. B. Frankel, *J. Chem. Eng. Data* **1983**, *28*, 285-286.
- [22] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [23] D. Skinner, D. Olson, A. Block-Bolten, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1998**, *23*, 34-42.
- [24] Dynamit-Actien-Gesellschaft, Köln, GE, GB 350 293, **1931**.
- [25] G. E. Dunn, R. H. Meen, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1344-1345.
- [26] T. Urbanski, *Chemistry and Technology of Explosives, Bd. 2*, Pergamon Press, New York, **1965**.
- [27] L. Médard, *Mém. Poudres* **1954**, *36*, 93-96.
- [28] Y. A. Boikov, V. B. Bakhmendo, K. A. V'yunov, A. I. Ginak, *Zh. Org. Khim.* **1986**, *22*, 298-303.
- [29] H. Y. Joo, Dissertation, Technische Universität Chemnitz (Chemnitz), **2007**.
- [30] D. D. Diaz, S. Punna, P. Holzer, A. K. McPherson, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, M. G. Finn, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4392-4403.
- [31] M. A. Hiskey, M. J. Hatch, J. C. Oxley, *Propell., Explos., Pyrot.* **1991**, *16*, 40-42.
- [32] B. S. Fedorov, M. A. Fadeev, L. T. Eremenko, *Mendeleev Commun.* **1997**, *7*, 40.
- [33] S. M. Kaye, H. L. Herman, *Encyclopedia of Explosives and Related Items, Bd. 9*, US Army Research and Development Command TACOM, ARDES Warheads, Energetics and Combat Support Center, Picatinny Arsenal, New Jersey, **1980**.
- [34] L. B. Romanova, M. E. Ivanova, D. A. Nesterenko, L. T. Eremenko, *Izvest. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1994**, 1271-1272.
- [35] G. Fort, A. Mc Lean, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1902-1907.
- [36] T. Martinu, W. P. Dailey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6784-6786.

# Dinitromethyltetrazol, Salze und Derivate



*In theory, there is no difference between theory and practice. But in practice, there is.*



Lawrence Peter „Yogi“ BERRA  
(\* 12. Mai 1925)  
US-amerikanischer Baseballspieler und -manager



# Dinitromethyltetrazol, Salze und Derivate

Das Kapitel „Dinitromethyltetrazol, Salze und Derivate“ befasst sich zuerst mit der Darstellung der Verbindung 5-Dinitromethyltetrazol, stellt die bislang unbekannte Struktur und bekannte wie auch bislang unbekannte Salze dieser Verbindung vor. Ihre Eignung als energetische Materialien und ihre

energetischen Eigenschaften werden besprochen.

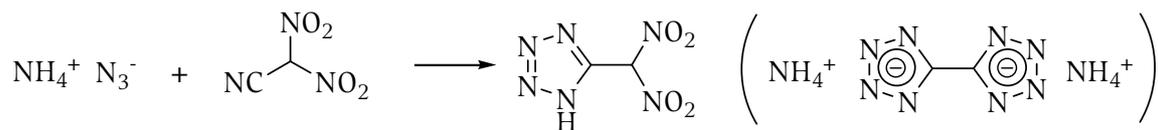
Des Weiteren wird von den Versuchen zur Synthese energetischer Derivate dieser Verbindung und möglicherweise energetischer Analoga unter Berücksichtigung der im Zuge dieser Anstrengungen unternommenen Strukturaufklärungen berichtet.

## 1. Dinitromethyltetrazol

### 1.1. Einleitung

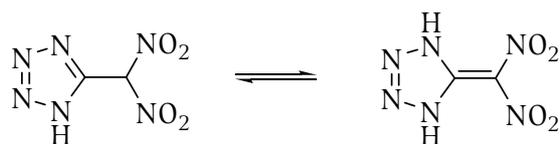
Nachdem sich die Verbindung Nitrotetrazol bzw. ihre Salze bereits als energetische Verbindungen und als Reaktanten zur Synthese neuartiger Explosivstoffe etabliert haben, schien es interessant, eine weitere Tetrazol-Verbindung zu untersuchen, die durch eine weitere Kohlenstoff-gebundene Nitrofunktionalität gekennzeichnet ist: Dinitromethyltetrazol.

Dinitromethyltetrazol (DNMT, im Folgenden als DNMT<sub>H</sub> bezeichnet) wurde bereits 1964 beschrieben, als es von F. EINBERG<sup>[1, 2]</sup> durch Cycloaddition von Dinitroacetonitril bzw. dessen Natriumsalz mit Stickstoffwasserstoffsäure bzw. Ammoniumazid erhalten wurde. Als Nebenprodukt dieser Reaktion konnte Diammonium-5,5'-bistetrazolat identifiziert werden (Schema 1).



**Schema 1.** Darstellung von Dinitromethyltetrazol nach EINBERG<sup>[1]</sup>

Das Vorliegen von DNMT<sub>H</sub> als tatsächliches 5-Dinitromethyl-2*H*-tetrazol oder als 5-Dinitromethylen-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol war zunächst unklar und ersteres wurde vermutet. Neuere Untersuchungen<sup>[3-6]</sup> erbrachten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten neben einer schwingungsspektroskopischen Beschreibung der Verbindung und ihrer Salze, eine Tautomerie zwischen beiden möglichen Isomeren wurde vorgeschlagen (Schema 2).



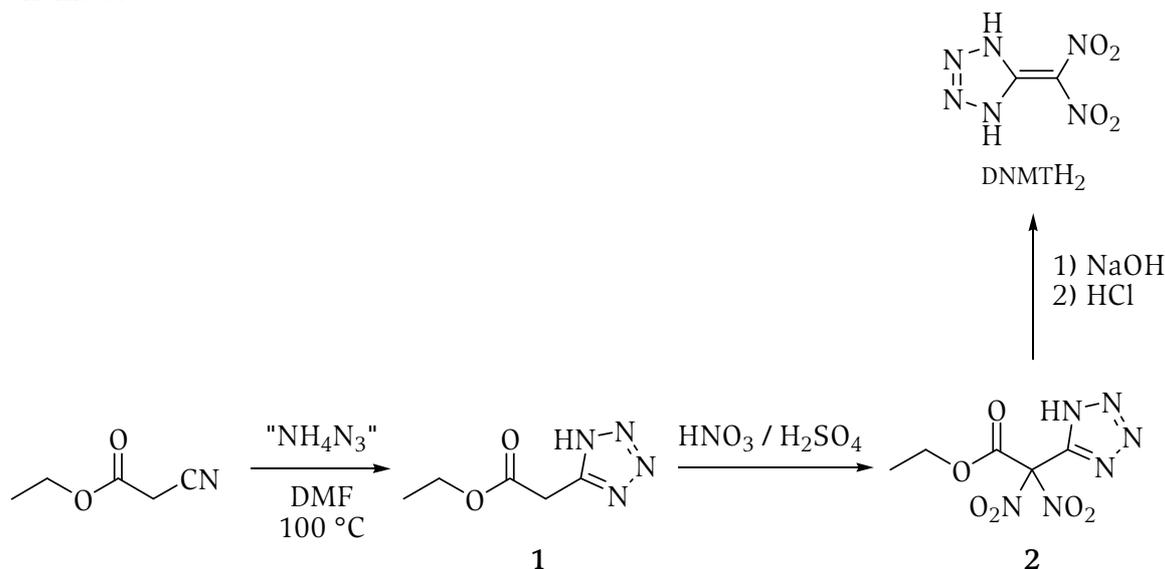
**Schema 2.** Tautomerie an DNMTH<sub>2</sub><sup>[7]</sup>

Der Energieunterschied beider Tautomeren liegt nach RHF/6-31G(d)-Rechnung bei 0.75 kcal/mol (3.14 kJ/mol) und nach B3LYP/6-31G(d)-Rechnung bei 3.90 kcal/mol (16.33 kJ/mol), beide Rechenmethoden sagen 5-Dinitromethylen-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol als stabileres Tautomer voraus.<sup>[7]</sup>

Neben dem offensichtlichen akademischen Interesse besteht aber auch Interesse an den energetischen Eigenschaften dieser Verbindung.

## 1.2. Synthese und Charakterisierung

Alternativ zur Darstellung durch Cycloaddition (s. Schema 1) bietet sich die Darstellung von DNMTH<sub>2</sub> durch Nitrierung von 1*H*-Tetrazol-5-yl-essigsäureethylester (**1**) und anschließende Verseifung des Esters 2,2-Dinitro-2-(1*H*-tetrazol-5-yl)essigsäureethylester (EtDNA, **2**) an (Schema 3).



**Schema 3.** Synthese von DNMTH<sub>2</sub>

Verbindung **1** ist zwar kommerziell erhältlich, kann aber auch mit sehr geringem Aufwand binnen 8–10 Stunden nach der hier beschriebenen Methode synthetisiert werden. Zur Erzeugung von Ammoniumazid *in situ* wird Ammoniumchlorid und Natriumazid verwendet. Die Nitrierung erfolgt unter Verwendung einer Nitrierlösung aus Salpetersäure in Schwefelsäure. In dem Verfahren nach<sup>[6]</sup> wird dieser Schritt bei einer Temperatur von 15 °C durchgeführt. Da allerdings die Nitrierung ähnlicher Tetrazol-Verbindungen bei höheren Temperaturen beschrieben wurde<sup>[8]</sup> und die Zersetzung von DNMTH<sub>2</sub> erst oberhalb 100 °C beobachtet wurde,<sup>[2-5]</sup> wurde in der vorliegenden Arbeit eine Temperatur der Reaktionslösung von 15 °C nur während der Zugabe der Säuren zu **1** und dann eine Temperatur von bis zu 22 °C eingehalten. Es zeigte sich, dass bei der Aufarbeitung, bei welcher die Nitrierlösung zu Eiswasser gegossen wird, zwei Faktoren über die Ausbeute an **2** entscheiden: Zum einen ist die Menge an Eiswasser derart zu bemessen, dass nach Zugabe der Nitrierlösung eine Konzentration der Schwefelsäure von ca. 50 wt% erreicht wird, zum anderen darf bei der Zugabe der Nitrierlösung die Temperatur der resultierenden Lösung bzw. Suspension 5 °C nicht überschreiten. Wird einer oder beide

Faktoren vernachlässigt, kann **2** nicht isoliert, die Lösung jedoch direkt zu DNMT<sub>H</sub> weiter umgesetzt werden.

Die Umsetzung von **2** zu DNMT<sub>H</sub> erfolgt einfach durch Verseifung und Protonierung infolge geeigneter pH-Veränderung. Die Abtrennung von DNMT<sub>H</sub> von den ionischen Verunreinigungen erfolgt über Extraktion bzw. Elution. Das Produkt kann und sollte durch (mehrfache) Umkristallisation aus Aceton gereinigt werden. Seine Lagerfähigkeit hängt stark von der Reinheit ab, insb. Verunreinigungen durch Säuren können eine Zersetzung unter Ausbildung nitroser Gase bewirken.

5-Dinitromethylen-4,5-dihydro-1H-tetrazol (DNMT<sub>H</sub>) wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der multinuklearen Kernresonanz- und Schwingungsspektroskopie charakterisiert. Die strukturelle Charakterisierung erfolgte mithilfe der Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung (Abschnitt 1.3).

### 1.2.1. Kernresonanzspektroskopie

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt in DMSO eine Resonanz bei 11.09 ppm, die den an 1-Position des Tetrazolrings gebundenen Wasserstoff-Kernen zuzuordnen ist. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt zwei deutliche Resonanzen, die des Tetrazol-Kohlenstoffs bei 149.2 ppm und die des Dinitromethylen-Kohlenstoffs bei 121.5 ppm, beide als geringfügig verbreiterte Signale. Die Zuordnung steht im Einklang mit Kernresonanzspektren ähnlicher Tetrazol-Verbindungen, z.B. wird die Resonanz des CH<sub>2</sub>CN<sub>4</sub>H-Kohlenstoffs der Verbindung 5-Nitro-2-(1H-tetrazol-5-ylmethyl)tetrazol bei 152.5 ppm in DMSO beobachtet. Im <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum zeigt sich die Resonanz der Nitrogruppen bei -24 ppm, die der Tetrazol-Stickstoffkerne N2 und N3 bei -39 ppm und die Resonanz der protonierten Tetrazol-Stickstoffkerne N1 und N4 bei -63 ppm.

### 1.2.2. Schwingungsspektroskopie

Das Infrarotspektrum von DNMT<sub>H</sub> zeigt neben der symmetrischen Streckerschwingung der N—H-Bindung als Bande bei 3150 cm<sup>-1</sup> auch Banden der geminalen Nitrogruppen bei 1578 und 1328 cm<sup>-1</sup> und die Banden der asymmetrischen Deformation des Tetrazolringes bei 1071 bis 994 cm<sup>-1</sup> in Übereinstimmung mit <sup>[1]</sup>.

Die Banden der geminalen Nitrogruppen zeigen sich auch im Raman-Spektrum der Verbindung (Abbildung 1).

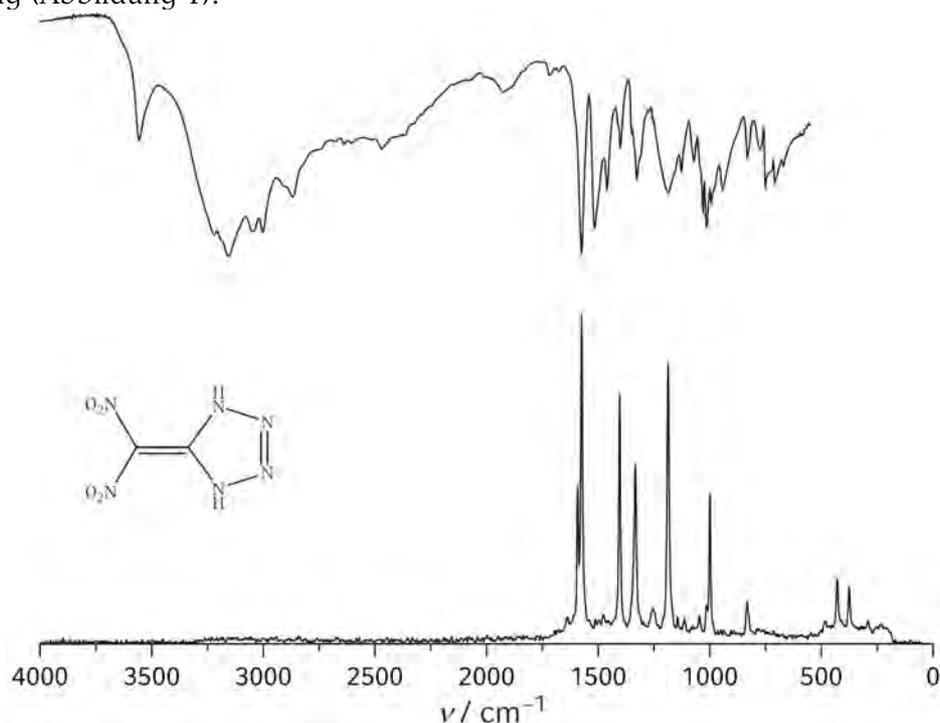


Abbildung 1. Schwingungsspektren von DNMT<sub>H</sub>

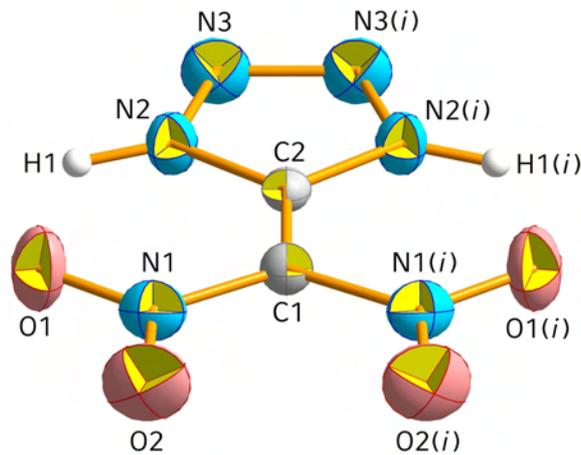
### 1.3. Strukturelle Eigenschaften

Kristalle zur Röntgen-Kristallstrukturanalyse wurden durch langsames Einengen einer Lösung von DNMT<sub>H</sub> in Aceton erhalten. Die Struktur wurde in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* gelöst (Tabelle 1).

**Tabelle 1.** Strukturdaten von 5-Dinitromethylen-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol

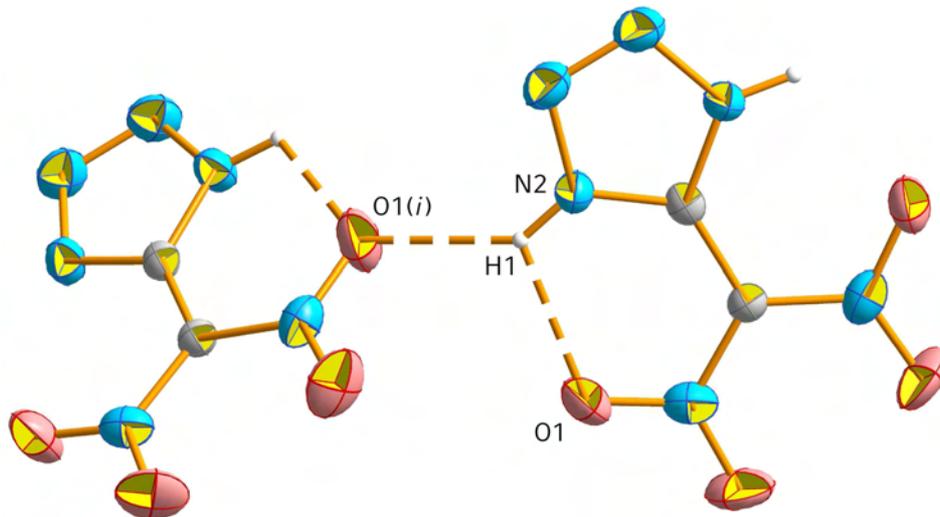
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse / g/mol	174.08
Temperatur / K	200
Kristalldimensionen / mm	0.30 × 0.19 × 0.11
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
<i>a</i> / Å	8.9438(9)
<i>b</i> / Å	11.7166(10)
<i>c</i> / Å	5.8961(6)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	617.86(10)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.8714(3)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.176
<i>F</i> (000)	352
$\theta$ -Bereich / °	3.87–26.00
Index-Bereiche	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –7 ≤ <i>l</i> ≤ 7
Reflexionen, gemessen	2210
Reflexionen, eindeutig	636 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 2.9 %)
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0394 / 0.0862
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.0665 / 0.0941
Daten/Beschränkungen/Parameter	636 / 1 / 62
GOOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	0.902
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	0.217 / –0.377

Die Elementarzelle fasst insgesamt vier Moleküle, wobei ein Molekül durch Drehung oder Spiegelung entlang der C1—C2-Bindung aus den Atomen C1, C2, H1, N1, N2, N3, O1 und O2 generiert wird. Das Wasserstoffatom H1 wurde einer Elektronendichte in der Nähe von N2 zugeordnet, die H1—N2-Bindungslänge wurde mit 0.89(1) Å festgelegt. Diese Zuordnung wird durch die perfekte C<sub>2v</sub>-Symmetrie des Moleküls untermauert und kann auch durch das Vorliegen des Moleküls in Lösung (kernresonanzspektroskopisch gefunden) erklärt werden. Zudem zeigen die Atome C2, N1 und N1(*i*) um C1 eine planare Anordnung, was einem sp<sup>3</sup>-hybridisierten C1-Atom in 5-Dinitromethyl-1*H*-tetrazol widerspricht (Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Kristallstruktur von 5-Dinitromethylen-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol

Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1—N1 1.400(2), C1—C2 1.418(2), C2—N2 1.329(2), N1—O2 1.225(2), N1—O1 1.244(2), N2—N3 1.347(2), N2—H1 0.882(10), N3—N3(*i*) 1.283(3), N1—C1—N1(*i*) 120.2(2), N1—C1—C2 119.86(12), N2—C2—N2(*i*) 103.1(2), N2—C2—C1 128.46(12), O2—N1—O1 121.16(16), O2—N1—C1 122.55(18), O1—N1—C1 116.28(17), C2—N2—N3 111.20(16), C2—N2—H1 129.1(15), N3—N2—H1 119.4(15), N3—N3(*i*)—N2 107.25(9); *i* = *x*, 0.5 - *y*, *z*.



**Abbildung 3.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 5-Dinitromethylen-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol

Bindungslängen (Å) und -winkel (°): H1—O1 2.095(2), H1—O1(*i*) 2.077(2), N2—H1 0.882(10), O1—H1—O1(*i*) 104.6(8), N2—H1—O1 111.393(13), N2—H1—O1(*i*) 139.917(11); *i* = 1.5 - *x*, -*y*, 0.5 + *z*. Wasserstoffbrücken unterbrochen dargestellt.

Bemerkenswert ist die Wasserstoffbrücke zwischen den Atomen N2, O1 und O1(*i*) (Abbildung 3). Die Abstände der Akzeptoratome O1 und O1(*i*) zu H1 betragen 2.095(2) Å und 2.077(2) Å (Van-der-Waals-Radii: H 1.20 Å, O 1.55 Å<sup>[9]</sup>), die Bindungswinkel um H1 sind zwar deutlich kleiner als 180°, können aber unter Berücksichtigung der Beteiligung zweier Akzeptoren erklärt werden. Bei Betrachtung der von der H1—N2-Bindung ausgehenden Wasserstoffbrücke darf nicht vergessen werden, dass der H1—N2-Abstand zu 0.89(1) Å festgelegt wurde und nicht zwingend die Realität abbildet.

#### 1.4. Energetische Eigenschaften

5-Dinitromethylen-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol ist mit einer Schlagempfindlichkeit von 3 J (>500 µm) und einer Reibeempfindlichkeit von 28 N als sehr empfindlicher Primärexplosiv-

stoff zu klassifizieren. Bombenkalorimetrische Messungen ergaben eine Standardbildungsenthalpie von 1101 kJ/mol.

Die Verbindung zersetzt sich exotherm bei Temperaturen oberhalb 88 °C ohne vorher zu schmelzen. Diese Eigenschaft macht eine Verarbeitung von DNMTH<sub>2</sub> mittels Schmelzguss-Verfahren unmöglich. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Schlag und Reibung ist auch andere mechanische Verarbeitung nur mit entsprechend großer Vorsicht sinnvoll.

Diese Eigenschaften wirken einer Anwendung von DNMTH<sub>2</sub> als Explosivstoff für militärische oder zivile Anwendungen entgegen.

Die Bildungsenthalpie der Verbindung wurde auf CBS-4M-Niveau zu  $\Delta_f H^\circ = 669.8$  kJ/mol und die Bildungsenergie zu  $\Delta_f U^\circ = 2203.1$  kJ/kg berechnet. Damit ist die Berechnung der Detonationsparameter mit Hilfe des EXPLO5-Computerprogrammes<sup>[10]</sup> unter der Verwendung der Kristalldichte von 1.8714 g/cm<sup>3</sup> möglich (Tabelle 2).

**Tabelle 2.** Berechnete Detonationsparameter von DNMTH<sub>2</sub>

$\Delta_f U^\circ$ (kJ/kg)	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
2203.1	-9.2	-6447	5163	403	9594

Die Detonationsparameter weisen auf eine äusserst energetische Verbindung hin, die Detonationsgeschwindigkeit ist mit der von Hexanitrohexaazaisowurztan (HNIW, CL-20,  $D = 9400$  m/s<sup>[11]</sup>) vergleichbar.

## 2. Salze von Dinitromethyltetrazol

### 2.1. Einleitung

In dem Bestreben, lagerfähige und geringer sensitive Explosivstoffe darzustellen, wurden Salze von DNMT<sub>H</sub> untersucht. Da DNMT<sub>H</sub> eine starke zweibasige Säure ist ( $pK_{A1} = 1.45$ ,  $pK_{A2} = 3.60$ )<sup>[2, 41]</sup> und weil in der Regel energetische Salze weniger empfindlich als ihre kovalenten Verbindungen sind, wurden bereits mehrere Salze ausgehend von DNMT<sub>H</sub> synthetisiert und untersucht.<sup>[1-5, 121]</sup> Abbildung 4 gibt einen Überblick über die bislang literaturbekannten DNMT<sub>H</sub>- und DNMT-Salze. Die Charakterisierung der Salze erfolgte mittels Schwingungs- und Kernresonanzspektroskopie<sup>[31]</sup>.

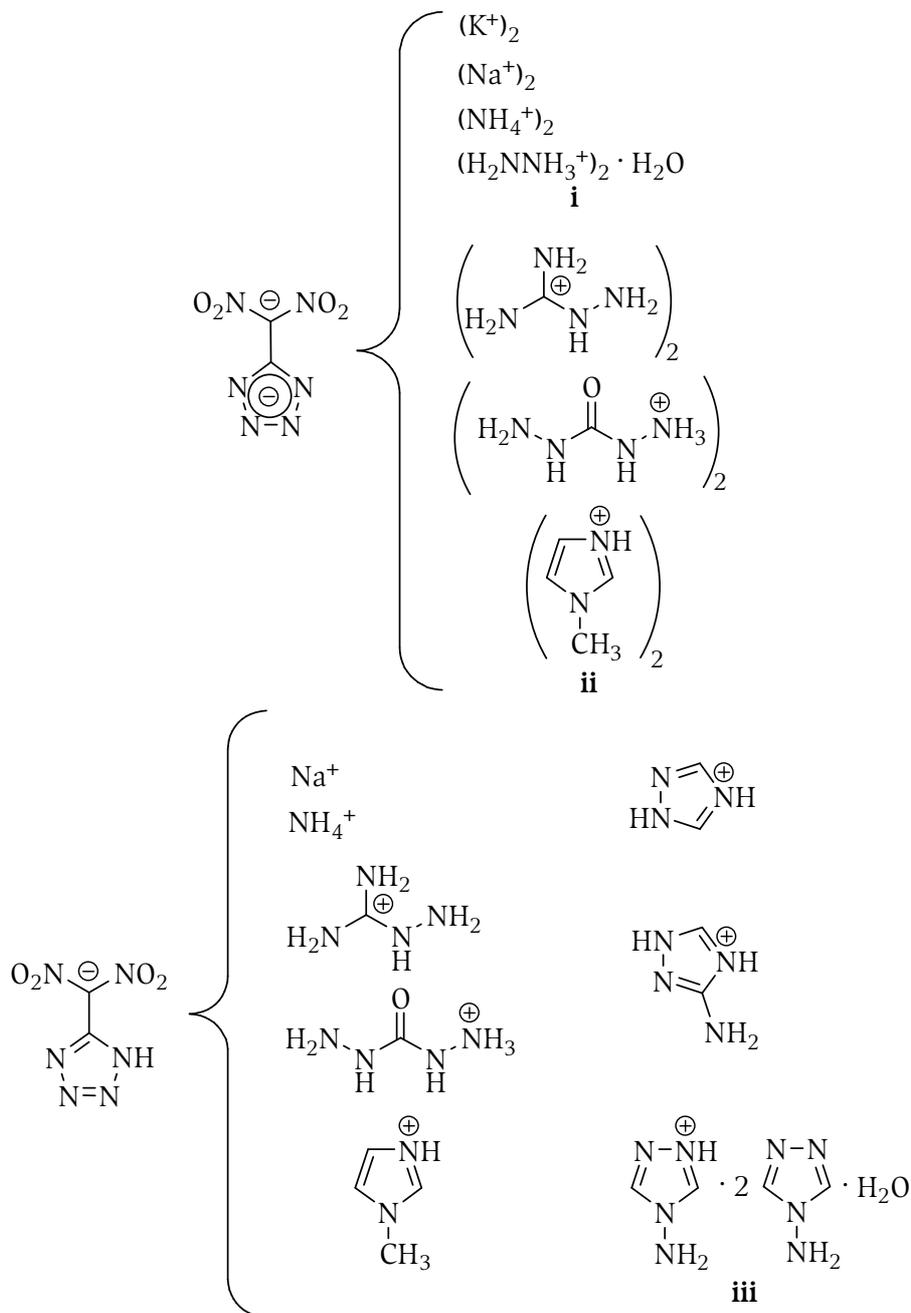


Abbildung 4. Literaturbekannte Salze von DNMT<sub>H</sub>2

Als 5-Dinitromethyl-1*H*-tetrazolate wurden neben dem Natrium- und dem Ammoniumsalz<sup>[1, 2]</sup> noch das Aminoguanidinium- und das Carbohydrazinium-Salz sowie vier weitere Triazolium-Salze<sup>[3]</sup> untersucht, lediglich **iii** wurde strukturell charakterisiert<sup>[3]</sup> (Tabelle 2).

Zweifache Deprotonierung von DNMT<sub>2</sub> erbringt 5-Dinitromethyltetrazolate, von denen das Dinatrium- und Dikaliumsalz<sup>[1, 2]</sup>, das Dihydraziniumsalz als Hydrat, das Bis(aminoguanidinium)salz, das Di(carbohydrazinium)salz und das Bis(1-methyl-1,3-diazolium)salz<sup>[3]</sup> beschrieben wurden. Die Verbindungen **i** und **ii** wurden strukturell charakterisiert (Tabelle 3).

Alle literaturbekannten Salze von DNMT<sub>2</sub> kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, ihre Dichten liegen bei 1.60–1.86 g/cm<sup>3</sup>. Berechnungen mit Hilfe des CHEETAH-Programmes<sup>[13]</sup> (Version 4.0) erbrachten Detonationsgeschwindigkeiten zwischen 6959–9188 m/s und Detonationsdrücke von 197–377 kbar<sup>[3]</sup>. Dabei wurden höhere Werte für Triazoliumsalze und das Aminoguanidinium-5-dinitromethyl-1*H*-tetrazolat erhalten, bei vergleichbaren Kationen zeigte das DNMT<sup>-</sup>-Salz die besseren Detonationseigenschaften.

Bildungsenthalpien für die Anionen DNMT<sup>-</sup> und DNMT<sup>2-</sup> wurden auf B3LYP/6-31+G\*\*-Niveau zu 70.0 kJ/mol und 228.7 kJ/mol erhalten, für die Salze des 5-Dinitromethyltetrazols zu 255.4–521.9 kJ/mol. Die Gitterenergien der dikationischen Salze sind etwa 2.5-mal größer als die der DNMT<sup>-</sup>-Salze, bedingt durch ihre größeren molaren Massen und gleichzeitig geringeren Dichten. Dabei ist die Standardbildungsenthalpie eines DNMT<sup>2-</sup>-Salzes höher als die des vergleichbaren DNMT<sup>-</sup>-Salzes.

**Tabelle 3.** Literaturdaten der Strukturen **i–iii**

Verbindung	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	<i>Z</i>	Raumgruppe
<b>i</b> <sup>[5]</sup>	11.24(2)	9.20(1)	10.13(2)	90.4(2)	1048(3)	4	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<b>ii</b> <sup>[3]</sup>	15.7214(10)	12.7935(8)	8.1458(5)	121.096(1)	1402.95(15)	4	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<b>iii</b> <sup>[3]</sup>	11.9753(8)	23.2559(16)	6.8413(5)	110.3840(10)	1786.0(2)	4	<i>C</i> <i>c</i>

Empfindlichkeitsdaten der Salze sind noch nicht veröffentlicht worden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten weitere energetische Salze des Dinitromethyltetrazols synthetisiert werden. Ihre energetischen Eigenschaften sollten untersucht werden.

## 2.2. Synthesen und Charakterisierung

Die Salze des Dinitromethyltetrazols können sowohl durch Umsetzung der Säure DNMT<sub>2</sub> mit einem bzw. zwei Äquivalenten Base, als auch durch Decarboxylierung von 2,2-Dinitro-2-(1*H*-tetrazol-5-yl)essigsäureethylester (**2**) erhalten werden.

In den durchgeführten Versuchen zeigte sich aber, dass DNMT<sub>2</sub> wesentlich leichter durch Umkristallisation zu reinigen war, als die mitunter mit Spuren an Salpeter- oder Schwefelsäure verunreinigt erhaltene Verbindung **2**. Der dadurch notwendige Reinigungsschritt, die unter Umständen mehrfache Umkristallisation der Salze, entfiel somit meist bei Darstellung der Salze ausgehend von DNMT<sub>2</sub>.

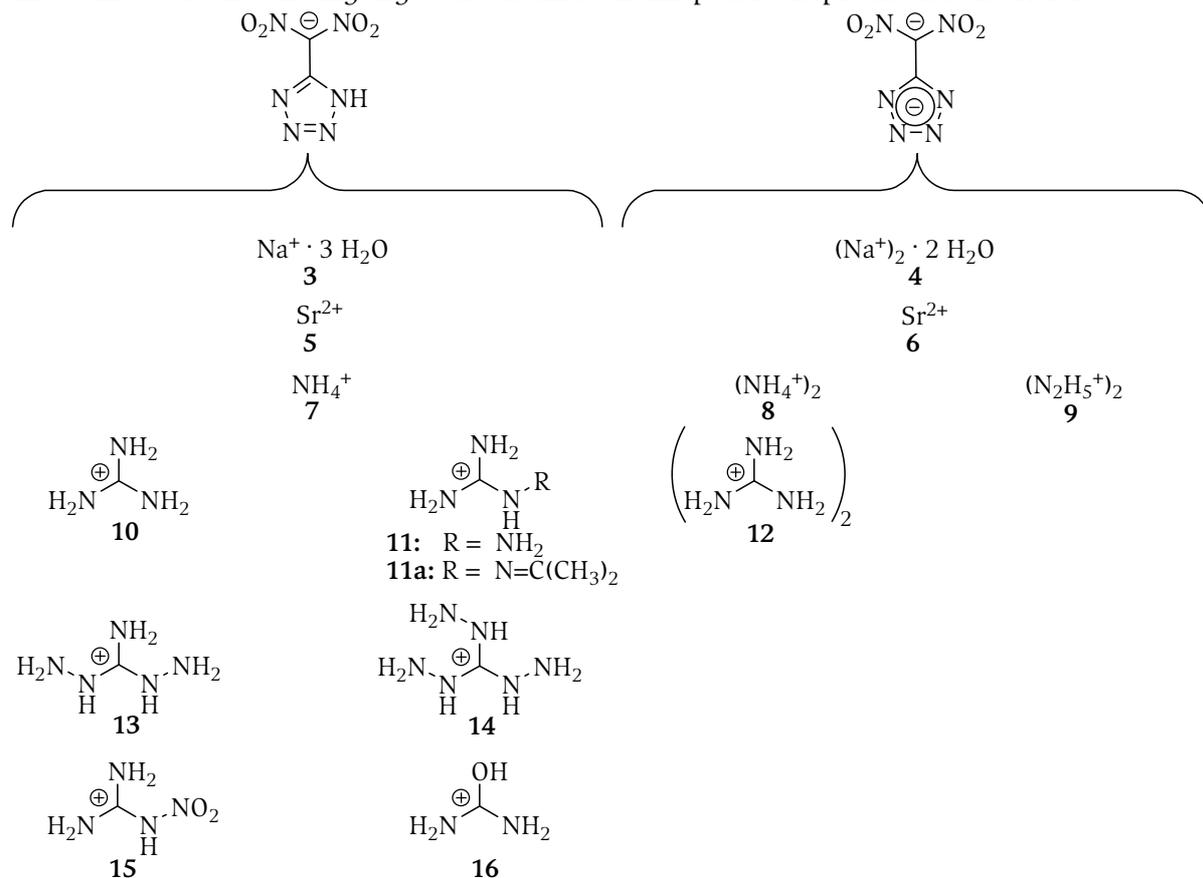
Eine dritte Möglichkeit, Salze von DNMT<sub>2</sub> zu erhalten, besteht in Metathesereaktionen eines DNMT<sup>2-</sup>- oder DNMT<sup>-</sup>-Salzes.

Abbildung 5 zeigt die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten Salze des Dinitromethyltetrazols.

Dabei sollten die Verbindungen **5** und **6** zeigen, ob Dinitromethyltetrazolate sich als farbgebende Komponenten in pyrotechnischen Signalmitteln eignen. Verbindungen **7–16** wurden dargestellt, um ihre energetischen Eigenschaften und Empfindlichkeiten zu untersuchen und anhand dieser ihre Verwendbarkeit als Explosivstoffe grob einzuschätzen.

Das Dihydraziniumsalz **9**, die Guanidinium-Salze **10** und **12** und das Diaminoguanidiniumsalz **14** wurden als stark hygroskopische Substanzen erhalten.

Alle Salze wurden schwingungs- und kernresonanzspektroskopisch charakterisiert.



**Abbildung 5.** DNMT<sup>−</sup>- und DNMT<sup>2−</sup>-Salze dieser Arbeit

### 2.2.1. Kernresonanzspektroskopische Charakterisierung

Die Resonanz des Tetrazol-NH wurde bei DNMT<sup>−</sup>-Salzen in DMSO bei 8.62–8.60 ppm gefunden. Die Resonanzen der kationischen Spezies in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **7–16** wurden in den erwarteten Bereichen (7.25–4.64 ppm) als breite Signale gefunden. In <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigt sich der Tetrazol-Kohlenstoff für DNMT<sup>2−</sup>- und für DNMT<sup>−</sup>-Salze als Resonanz bei ca. 149.4 ppm. Kohlenstoff-Resonanzen der Kationen der Verbindungen **10–16** wurden in den erwarteten Bereichen gefunden, jedoch nur mit sehr geringer Intensität. Ebenso waren auch die <sup>14</sup>N-Resonanzen der Tetrazol-Stickstoffkerne und der nichtprotonierten Stickstoffkerne der kationischen Spezies höchstens als stark verbreiterte Resonanzen sehr geringer Intensität erkennbar. Die protonierten Stickstoffkerne hingegen zeigten sich wie erwartet als sehr intensive, scharfe Resonanzen bei −359 ppm. Als breitere Signale erschien die Resonanz der Nitrogruppen der anionischen Spezies bei −24 ppm.

### 2.2.2. Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

Ein Vergleich der IR-Schwingungsspektren der Verbindungen DNMT<sub>2</sub>, **4**, **7** und **8** (Abbildung 6) erlaubt eine Zuordnung der Schwingungsbanden der Spezies DNMT<sup>−</sup> und DNMT<sup>2−</sup>. Die Banden der geminalen Nitrogruppen bei 1590–1578 cm<sup>−1</sup> und 1362–1328 cm<sup>−1</sup> sind in allen Fällen zu beobachten, allerdings nimmt ihre Intensität in der Reihe DNMT<sub>2</sub>, DNMT<sup>−</sup>, DNMT<sup>2−</sup> ab. Die breite Bande bei 1185 cm<sup>−1</sup> im Spektrum von DNMT<sub>2</sub> zeigt eine Aufspaltung in zwei diskrete Banden im Spektrum der Verbindung **4**. Die Schwingungen des Tetrazolringsystems zwischen 1071 und 994 cm<sup>−1</sup> bei DNMT<sub>2</sub> ändern sich in Lage und Intensität beim Übergang zu den deprotonierten Spezies. Insbesondere die Bande bei 1044 cm<sup>−1</sup> wird intensiver und verschiebt sich über 1039 cm<sup>−1</sup> in **7** zu 1058 cm<sup>−1</sup> in **4**, wo sie zugleich die intensivste der vier Schwingungsbanden des Tetrazolringsystems ist.

Deutlicher als in den IR-Spektren zeigen sich die Unterschiede in den Raman-Spektren (Abbildung 7).

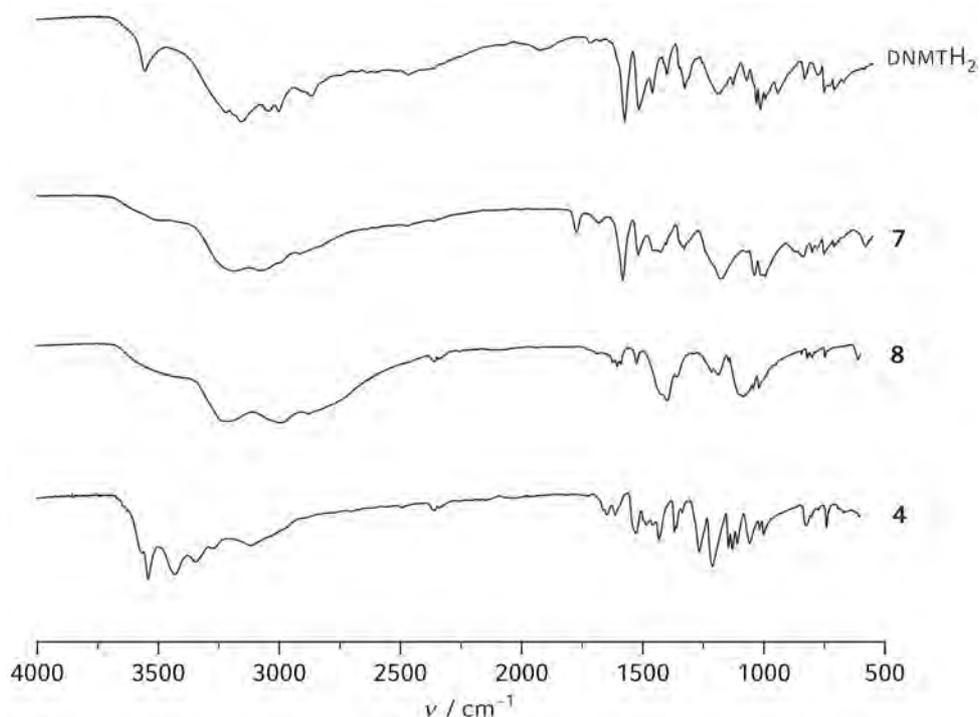


Abbildung 6. Vergleich der IR-Spektren von DNMTH<sub>2</sub>, 4, 7 und 8

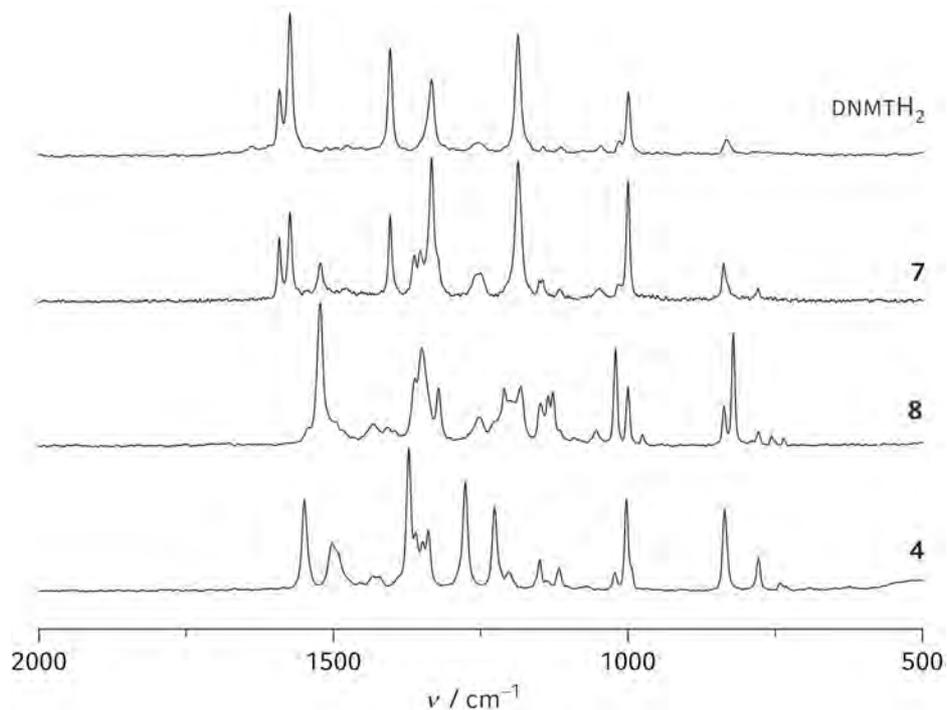


Abbildung 7. Vergleich der Raman-Spektren von DNMTH<sub>2</sub>, 4, 7 und 8

Beim Vergleich der Raman-Spektren der Verbindungen DNMTH<sub>2</sub> und 7 zeigt sich, dass lediglich die Bande bei 1333 cm<sup>-1</sup> an Intensität gewinnt und in vier Banden zwischen 1362 und 1333 cm<sup>-1</sup> aufspaltet, diese Aufspaltung wird in den Spektren der Verbindungen 8 und 4 noch komplexer. Die Banden bei 1000 cm<sup>-1</sup> und 837 cm<sup>-1</sup> sind für DNMTH<sub>2</sub> und 7 identisch, in den übrigen Spektren lediglich in ihren Intensitäten geringfügig verschieden, zudem zeigt sich an der Bande bei 999 cm<sup>-1</sup> eine Aufspaltung in folge der zweiten Protolyse. Die Banden sind Schwingungen des Tetrazolrings zuzuordnen. Ähnlich ist auch

eine Aufspaltung der Bande bei  $1186\text{ cm}^{-1}$  in zwei Banden in Folge der zweiten Protolyse zu beobachten.

Zur Unterscheidung der anionischen bzw. neutralen Spezies  $\text{DNMTH}_2$ ,  $\text{DNMTH}^-$  und  $\text{DNMT}^{2-}$  können somit die Banden bei  $1333\text{ cm}^{-1}$  (eine Bande für  $\text{DNMTH}_2$ , sonst 4 Banden bei  $1365\text{--}1333\text{ cm}^{-1}$ ), bei  $1403\text{ cm}^{-1}$  (nur in  $\text{DNMTH}_2$  und  $\text{DNMTH}^-$ ) und bei  $999\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $837\text{ cm}^{-1}$  (je eine Bande für  $\text{DNMTH}_2$  und  $\text{DNMTH}^-$ , sonst je zwei Banden) dienen.

### 2.3. Strukturelle Eigenschaften

Die molekularen Strukturen der Natriumsalze **3** und **4**, des Diammoniumsalzes **8** und des Triaminoguanidiniumsalzes **14**, eines Derivats des Aminoguanidiniumsalzes **11** (**11a**) sowie des Uroniumsalzes **16** konnten mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung gelöst und verfeinert werden (Tabellen 4, 5 und 6).

**Tabelle 4.** Strukturdaten der Verbindungen **3** und **4**

	<b>3</b>	<b>4</b>
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_6\text{NaO}_7$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6$
Molmasse / g/mol	250.10	254.07
Temperatur / K	200	200
Kristalldimensionen / mm	$0.20 \times 0.20 \times 0.15$	$0.15 \times 0.15 \times 0.15$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	3.5115(2)	12.2978(5)
$b / \text{Å}$	30.0656(16)	7.3109(3)
$c / \text{Å}$	8.6094(5)	10.4283(5)
$\beta / ^\circ$	95.041(5)	108.272(5)
$V / \text{Å}^3$	905.43(9)	890.31(7)
$Z$	4	4
$\rho_{\text{calc}} / \text{g/cm}^3$	1.8348(2)	1.89551(15)
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.216	0.256
$F(000)$	512	512
$\theta$ -Bereich / $^\circ$	4.07–29.99	3.93–30.00
Index-Bereiche	$-4 \leq h \leq 3$ $-36 \leq k \leq 37$ $-9 \leq l \leq 10$	$-15 \leq h \leq 10$ $-8 \leq k \leq 7$ $-12 \leq l \leq 12$
Reflektionen, gemessen	1772	1715
Reflektionen, eindeutig	1066 ( $R_{\text{int}} = 5.2\%$ )	1191 ( $R_{\text{int}} = 3.5\%$ )
$R1, wR2 (2\sigma)$	0.0478 / 0.0843	0.0423 / 0.0743
$R1, wR2 (\text{all})$	0.0976 / 0.0955	0.0818 / 0.0901
Daten/Beschränkungen/Parameter	1772 / 10 / 168	1715 / 6 / 161
GOOF von $F^2$	0.927	1.055
Restdichten / $\text{e/Å}^3$	0.500 / $-0.295$	0.357 / $-0.295$

Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Anion liegt nahezu planar vor. Vergleich mit der Struktur der Neutralverbindung  $\text{DNMTH}_2$  zeigt eine längere C—C-Bindung ( $1.442(4)\text{ Å}$ ,  $1.418(2)\text{ Å}$  in  $\text{DNMTH}_2$ ) und längere C—N-Bindungen des Tetrazolrings ( $1.332(4)\text{ Å}$  C—N und  $1.351(4)\text{ Å}$  C—NH,  $1.329(2)\text{ Å}$  in  $\text{DNMTH}_2$ ). Die Bindungslängen der C—N-Bindungen zu den Nitrofunktionalitäten sind in beiden Verbindungen identisch. Das Natrium-Kation wird in der Nähe eines Sauerstoffatoms der Nitrogruppen gefunden. Werden die Sauerstoffatome der Nitrogruppen in die zum Tetrazolring hin- und die vom Tetrazolring wegweisenden Sauerstoffatome unterschieden, ist festzustellen, dass ein Anion an einer Nitrofunktionalität vom wegweisenden Sauerstoff und an der anderen Nitrofunktionalität vom hinweisenden Sauerstoff aus zum Kation koordiniert. Die Na—O-Abstände betragen dabei  $2.427(2)\text{ Å}$  (wegweisend) und  $2.458(2)\text{ Å}$  (hinweisend), somit scheint die Koordination durch die vom Tetrazolring wegweisenden Sauerstoffatome stärker. Das Natrium-Kation wird ausserdem

von zwei Molekülen Wasser derart koordiniert, dass sich verzerrte Oktaeder mit *trans*-Anordnung der des DNMT<sup>2-</sup> ergeben, welche über zwei gegenüberliegende Seiten der durch die Wassermoleküle definierten Äquatorialfläche des Oktaeders miteinander verknüpft sind. Die Na—O-Abstände betragen dabei 2.328(2)–2.428(2) Å (Abbildung 8). Das dritte Hydratmolekül scheint lediglich lose in die Struktur eingelagert zu sein.

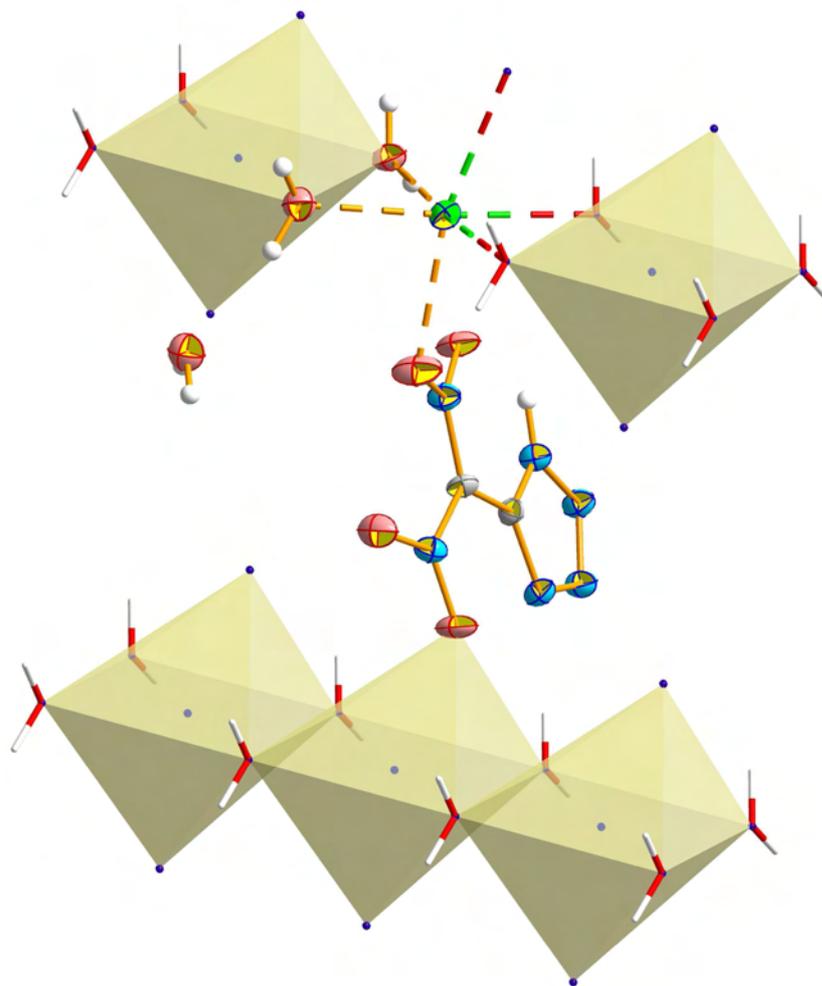
**Tabelle 5.** Strukturdaten der Verbindungen **8**, **11a** und **14**

	<b>8</b>	<b>11a</b>	<b>14</b>
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse / g/mol	208.16	288.26	278.19
Temperatur / K	200	200	200
Kristalldimensionen / mm	0.35 × 0.25 × 0.10	0.35 × 0.25 × 0.05	0.28 × 0.17 × 0.04
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9.8096(4)	4.9348(4)	6.8232(7)
<i>b</i> / Å	9.4961(3)	11.0395(11)	7.2558(7)
<i>c</i> / Å	9.0562(3)	12.6399(12)	11.4639(12)
$\alpha$ / °	90	66.782(9)	80.405(9)
$\beta$ / °	90	82.951(8)	89.571(8)
$\gamma$ / °	90	86.863(8)	71.362(9)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	843.61(5)	628.02(10)	529.63(9)
<i>Z</i>	4	2	2
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.63878(14)	1.5347(2)	1.7444(3)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.15	0.133	0.153
<i>F</i> (000)	432.0	300	288
$\theta$ -Bereich / °	3.74–26.00	3.70–30.00	3.85–26.50
Index-Bereiche	$-12 \leq h \leq 12$ $-11 \leq k \leq 11$ $-11 \leq l \leq 11$	$-6 \leq h \leq 6$ $-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 15$	$-7 \leq h \leq 8$ $-9 \leq k \leq 8$ $-14 \leq l \leq 14$
Reflexionen, gemessen	829	2436	2165
Reflexionen, eindeutig	712 ( $R_{\text{int}} = 2.0$ %)	1168 ( $R_{\text{int}} = 7.0$ %)	1491 ( $R_{\text{int}} = 4.1$ %)
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0279 / 0.0800	0.0462 / 0.0681	0.1250 / 0.4018
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.0336 / 0.0851	0.1297 / 0.0809	0.1499 / 0.4077
Daten/Beschränkungen/Parameter	829 / 4 / 81	2436 / 6 / 206	2165 / 10 / 212
GOOF von $F^2$	1.083	0.829	1.249
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	-0.192 / 0.336	-0.160 / 0.170	-0.691 / 0.788

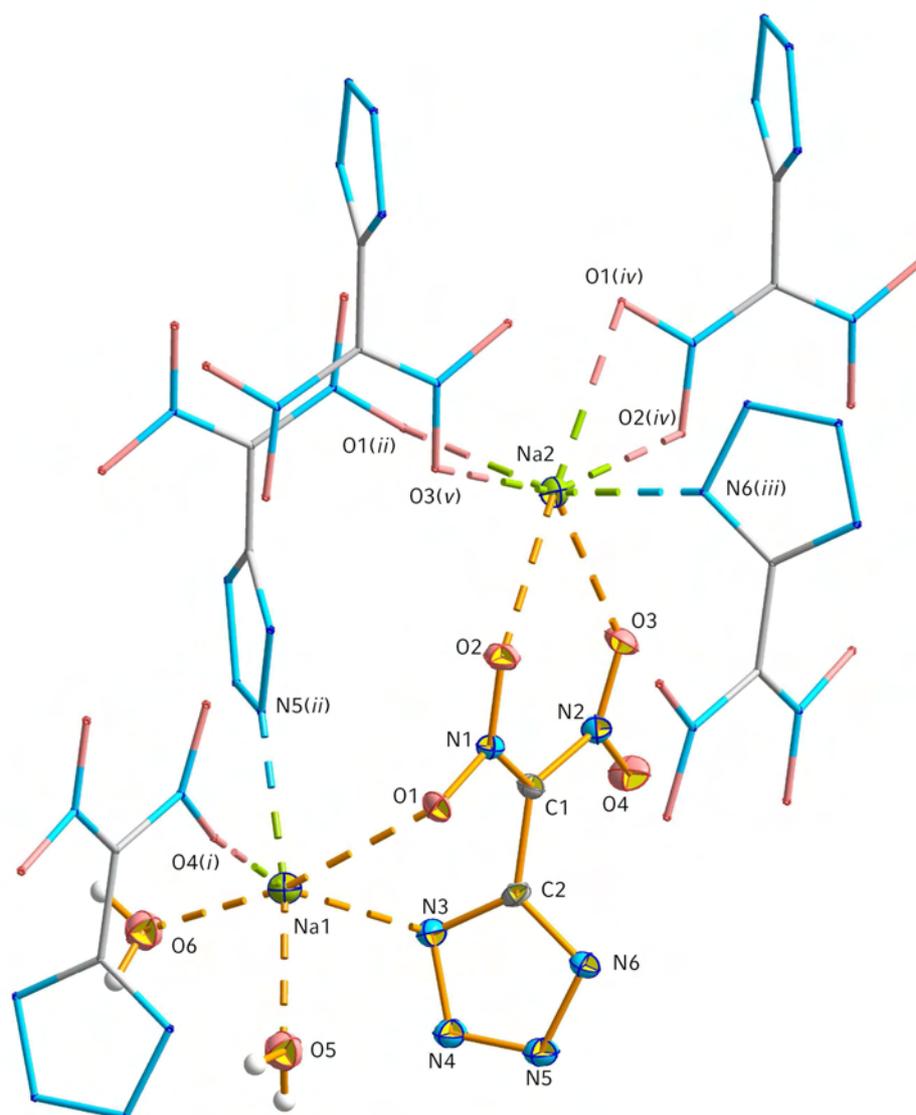
Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Anion DNMT<sup>2-</sup> zeigt eine noch längere C—C-Bindung (1.466(4) Å) als DNMT<sup>H-</sup> oder DNMT<sup>H<sub>2</sub></sup>. Die C—N-Bindungslängen sind unterschiedlich lang. Die längere Bindung wird zu dem Stickstoffatom gefunden, welches zudem ein Natriumkation im Abstand von 2.618(3) Å koordiniert. Die Nitrofunktionalitäten sind verglichen mit dem Anion DNMT<sup>H-</sup> ein wenig stärker gebunden (1.360(3) und 1.396(3) Å, 1.400(4) und 1.402(4) Å in DNMT<sup>H-</sup>). Die Nitrofunktionalitäten sind nahezu rechtwinklig zur Ebene des Tetrazolrings gedreht (N1—C1—C2—N3 -98.7(3)°, N2—C1—C2—N3 -108.5(3)°), was als Hinweis darauf, dass die negative Ladung des Dinitromethyl-Kohlenstoffs nicht auf den Tetrazolring delocalisiert wird.

Es werden zwei unterschiedlich koordinierte Natrium-Kationen gefunden. Ein Natrium-Kation wird von zwei Molekülen Kristallwasser (Na—O-Bindungslängen von 2.300(3) und 2.304(3) Å) und drei DNMT<sup>2-</sup>-Ionen koordiniert. Dabei koordinieren letztere über die zum Tetrazolring hinweisenden Sauerstoffatome der Nitrofunktionalität und die Tetrazol-Stickstoffatome der 1- und 2-Position. Eines der drei DNMT<sup>2-</sup>-Ionen koordiniert dabei zweizählig über einen Nitro-Sauerstoff und den Tetrazol-Stickstoff in 1-Position, die übrigen zwei koordinieren das Natrium-Kation als einzähnige Liganden. Es ergibt sich damit eine oktaedrische Koordination des Natrium-Kations. Das zweite Natrium-Kation wird ausschließlich von fünf DNMT<sup>2-</sup>-Ionen koordiniert, dabei koordinieren zwei DNMT<sup>2-</sup>-Ionen

zweizählig über Sauerstoffatome ihrer Nitrofunktionalitäten (2.379(2)–2.708(2) Å), die restlichen einzählig über Sauerstoffatome der Nitrofunktionalitäten (2.487(2) Å und 2.466(2) Å) bzw. in einem Fall über das Tetrazol-Stickstoffatom in 1-Position (2.451(3) Å). Somit wird für das DNMT<sup>2-</sup>-Anion in **4** jedes mögliche N- und O-Atom zur Koordination genutzt (Abbildung 9).



**Abbildung 8.** Koordination der Natriumionen in **3**

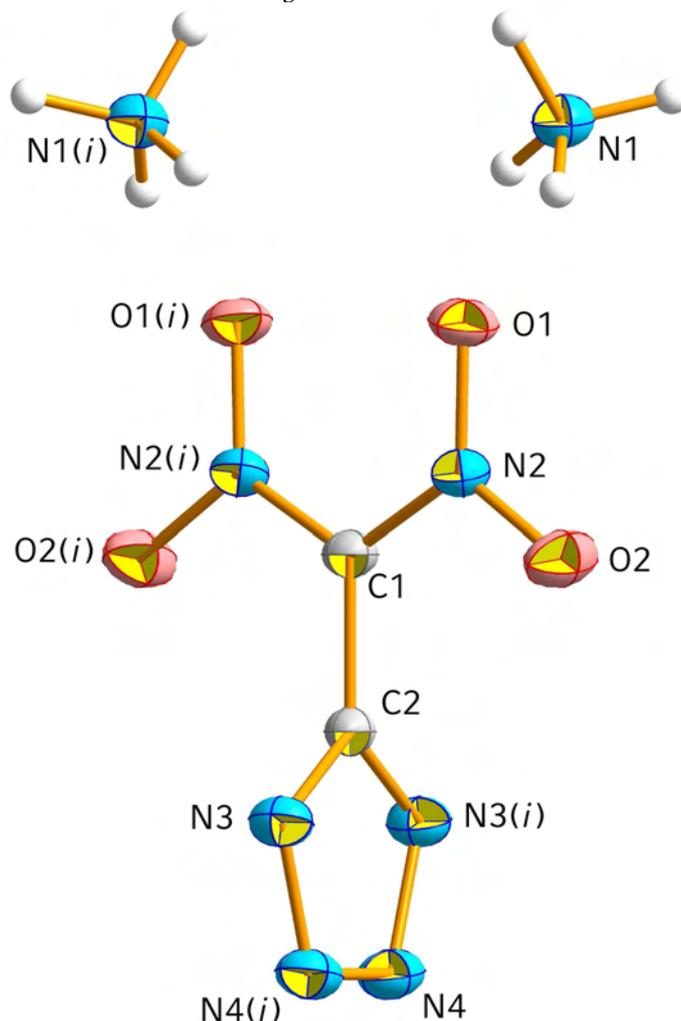


**Abbildung 9.** Koordination der Natriumionen in **4**

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur die asymmetrische Einheit mit Ellipsoiden dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N3—Na1 2.618(3), N5(*ii*)—Na1 2.460(3), N6(*iii*)—Na2 2.451(3), O1(*ii*)—Na2 2.487(2), O1—Na1 2.508(2), O1(*iv*)—Na2 2.708(2), O2—Na2 2.379(2), O2(*iv*)—Na2 2.461(2), O3(*v*)—Na2 2.466(2), O3—Na2 2.506(2), O4(*i*)—Na1 2.404(2), O5—Na1 2.300(3), O6—Na1 2.304(3), Na1—N5(*ii*) 2.460(3); C2—N3—Na1 107.07(18), N4—N3—Na1 113.35(18), N1—O2—Na2 142.80(17), N2—O3—Na2 138.08(17), O5—Na1—O6 88.06(11), O5—Na1—O4(*i*) 86.17(10), O6—Na1—O4(*i*) 102.53(10), O5—Na1—N5(*ii*) 171.74(11), O6—Na1—N5(*ii*) 87.56(9), O4(*i*)—Na1—N5(*ii*) 87.94(9), O5—Na1—O1 104.48(10), O6—Na1—O1 167.35(9), O4(*i*)—Na1—O1 80.34(7), N5(*ii*)—Na1—O1 80.19(8), O5—Na1—N3 91.64(10), O6—Na1—N3 102.41(10), O4(*i*)—Na1—N3 154.87(9), N5(*ii*)—Na1—N3 96.14(9), O1—Na1—N3 75.97(8), O2—Na2—N6(*iii*) 93.06(8), O2—Na2—O2(*iv*) 133.70(7), N6(*iii*)—Na2—O2(*iv*) 80.17(8), O2—Na2—O3(*v*) 72.17(7), O2(*iv*)—Na2—O3(*v*) 153.39(8), O2—Na2—O1(*ii*) 103.18(8), N6(*iii*)—Na2—O1(*ii*) 159.54(9), O2(*iv*)—Na2—O1(*ii*) 96.90(7), O3(*v*)—Na2—O1(*ii*) 79.44(7), O2—Na2—O3 64.19(7), N6(*iii*)—Na2—O3 90.96(8), O2(*iv*)—Na2—O3 70.14(7), O3(*v*)—Na2—O3 136.27(7), O1(*ii*)—Na2—O3 107.20(8), O2—Na2—O1(*iv*) 172.89(8), N6(*iii*)—Na2—O1(*iv*) 81.12(8), O2(*iv*)—Na2—O1(*iv*) 49.55(6), O3(*v*)—Na2—O1(*iv*) 104.01(7), O1(*ii*)—Na2—O1(*iv*) 81.68(7), O3—Na2—O1(*iv*) 119.68(7), O3(*v*)—Na2—N6(*ii*) 94.08(8).  $i = x, 1 + y, z$ ;  $ii = x, -1/2 - y, -1/2 + z$ ;  $iii = 1 - x, -1 - y, 1 - z$ ;  $iv = 1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z, v = 1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$ .

Verbindung **8** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Auch hier ist die Dinitromethyl-Einheit gegenüber dem Tetrazolring verdreht (N2—C1—C2—N3 73.52(8)°). Die Struktur ist in sich  $C_2$ -symmetrisch

entlang der C—C-Bindung (Abbildung 10). Ein Blick auf die Elementarzelle entlang [010] macht dies besonders deutlich (Abbildung 11).



**Abbildung 10.** Molekulare Struktur von **8**

Bindungslängen (Å) und -winkel(°): C1—N2 1.3812(13), C1—C2 1.467(2), C2—N3 1.3300(14), N2—O1 1.2494(13), N2—O2 1.2537(14), N3—N4(*i*) 1.3388(15), N4—N4(*i*) 1.317(2); N2—C1—N2(*i*) 121.95(15), N2—C1—C2 119.02(7), N3—C2—N3(*i*) 111.73(15), N3—C2—C1 124.14(7), O1—N2—O2 120.31(10), O1—N2—C1 123.19(11), O2—N2—C1 116.50(10), N4(*i*)—N4—N3(*i*) 109.29(7), C2—N3(*i*)—N4 104.82(11); *i* = 2 - *x*, *y*, ½ - *z*.

Der O1—H2—N1-Winkel von 159.84(14)° und ein O1—N1-Abstand von 2.9586(14) Å zwischen dem Ammonium-Kation und dem vom Tetrazolring wegweisenden Sauerstoff sind für eine Wasserstoffbrückenbindung günstig. Da die Positionen der Wasserstoffatome bei der Strukturlösung allerdings mathematisch modelliert wurden, verliert der O1—H2—N1-Winkel an Aussagekraft. Die Bindungslängen im DNMT<sup>2-</sup>-Anion sind im Einklang mit den bei **4** gefundenen.

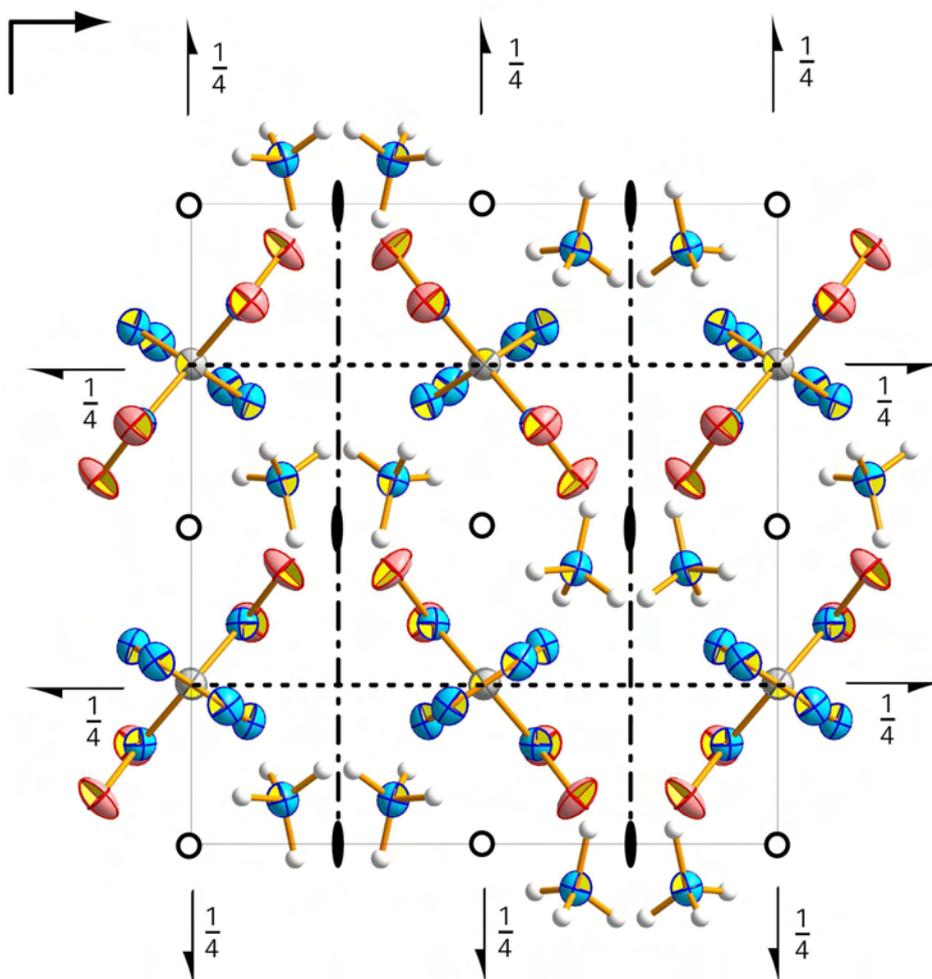
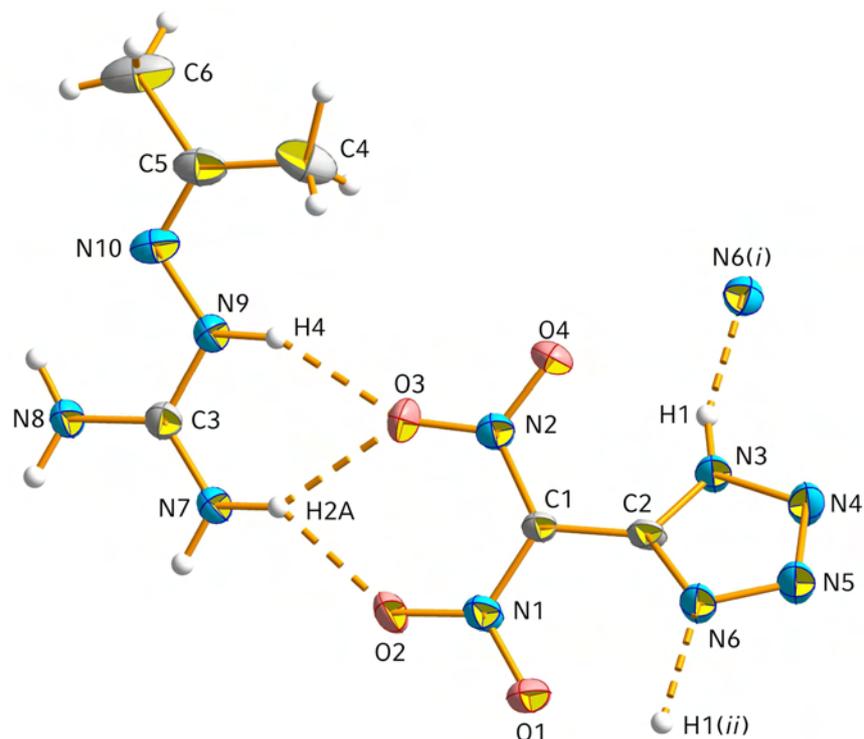


Abbildung 11. Blick auf die Elementarzelle von **8** entlang [010]

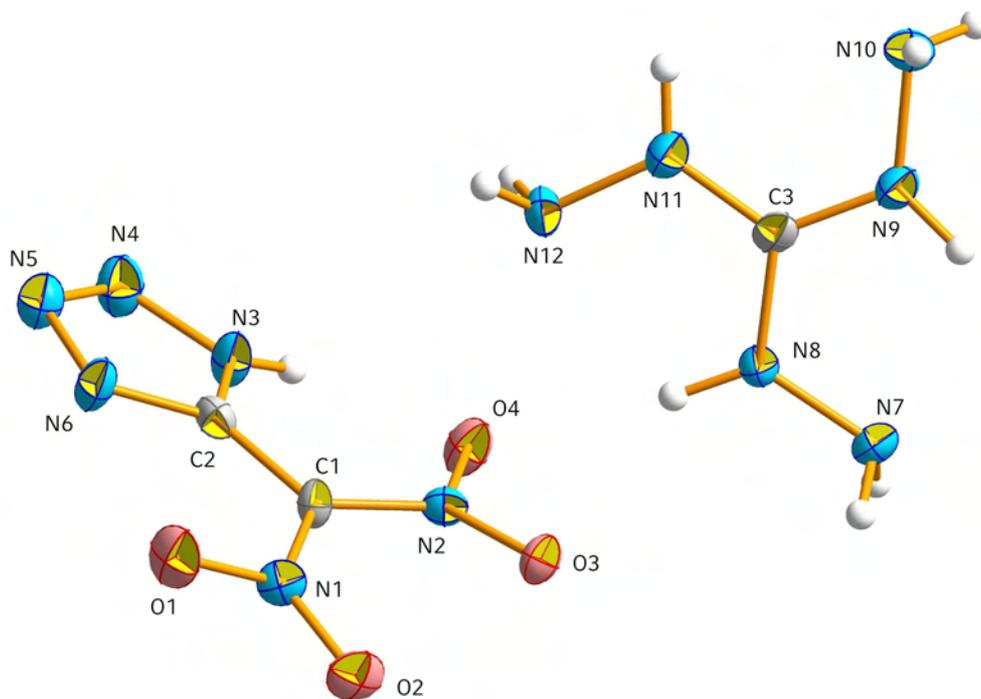
Verbindung **11a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 12). Verbindung **11a** wurde erhalten, indem einer Lösung von **11** in Wasser erlaubt wurde, langsam in Aceton zu diffundieren. Das Anion  $\text{DNMTH}^-$  ist mit dem in **3** gefundenen vergleichbar. Die C—C-Bindungslänge ist identisch, allerdings sind die C—N-Bindungslängen bei **11a** geringfügig kürzer. Die Dinitromethylgruppe ist nur geringfügig aus der Tetrazolebene gedreht (N2—C1—C2—N6-Winkel von  $141.2(3)^\circ$ ) und liegt mit dem planaren Kation in einer Ebene. Das Kation ist über drei Wasserstoffbrückenbindungen (N9—H4—O3  $151.21(15)^\circ$ , N9—O3  $2.904(3) \text{ \AA}$ , N7—H2A—O3  $145.6(2)^\circ$ , N7—O3  $2.923(4) \text{ \AA}$  und N7—H2A—O2  $139.69(19)^\circ$ , N7—O2  $2.860(3) \text{ \AA}$ ) an das Anion gebunden. Die  $\text{DNMTH}^-$ -Anionen sind untereinander durch Wasserstoffbrücken des Wasserstoffatoms am Tetrazolring zu einem Stickstoffatom der 4-Position des Tetrazolringes des benachbarten Anions verbunden (N3—N6(*i*)  $2.796(3) \text{ \AA}$ , N3—H1—N6(*i*)  $160.3(9)^\circ$ ). Das Kation weist wie erwartet eine C=N-Doppelbindung (C5—N10  $1.277(3) \text{ \AA}$ ) auf, ihre Länge liegt im erwarteten Bereich.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 12.** Molekulare Struktur von **11a**

Wasserstoffbrücken gestrichelt dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1—C2 1.444(3), C1—N1 1.383(3), C1—N2 1.398(3), C2—N3 1.344(3), C2—N6 1.320(3), C3—N7 1.318(3), C3—N8 1.314(3), C3—N9 1.346(3), C5—N10 1.277(3), N1—O2 1.248(2), N2—O3 1.240(2), N6—C2—N3 107.2(2), C5—C5—C6 119.1(2).  $i = 1 + x, y, z$ ;  $ii = -1 + x, y, z$ .

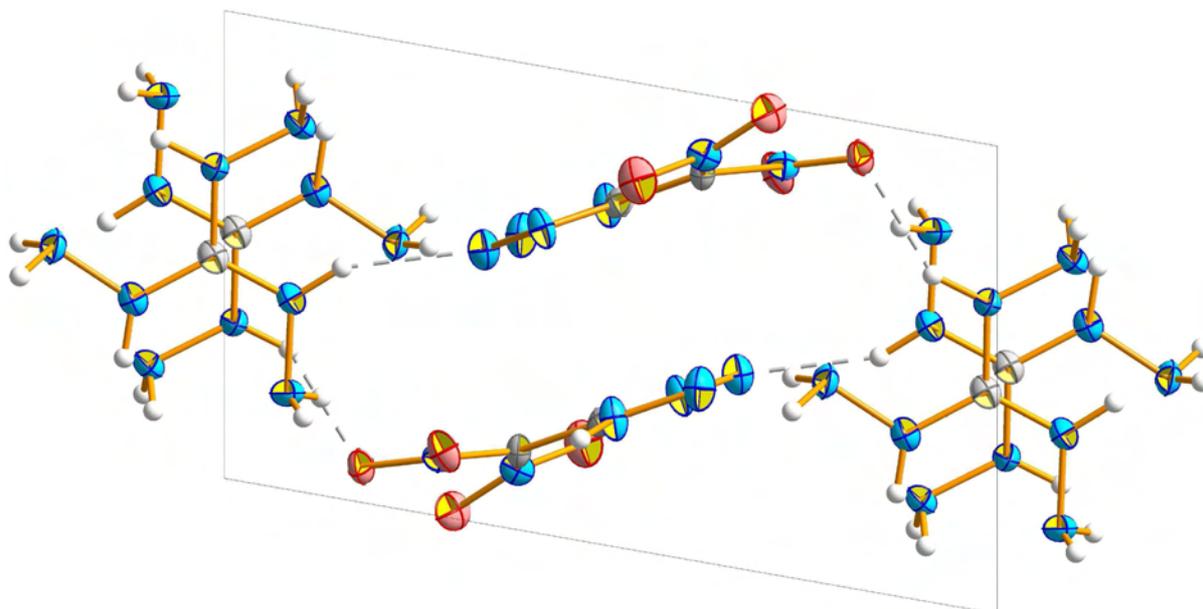
Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 13).



**Abbildung 13.** Molekulare Struktur von **14**

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1—C2 1.445(13), C1—N1 1.421(12), C1—N2 1.378(11), C2—N6 1.322(12), C2—N3 1.341(12); N6—C2—N3 108.0(8).

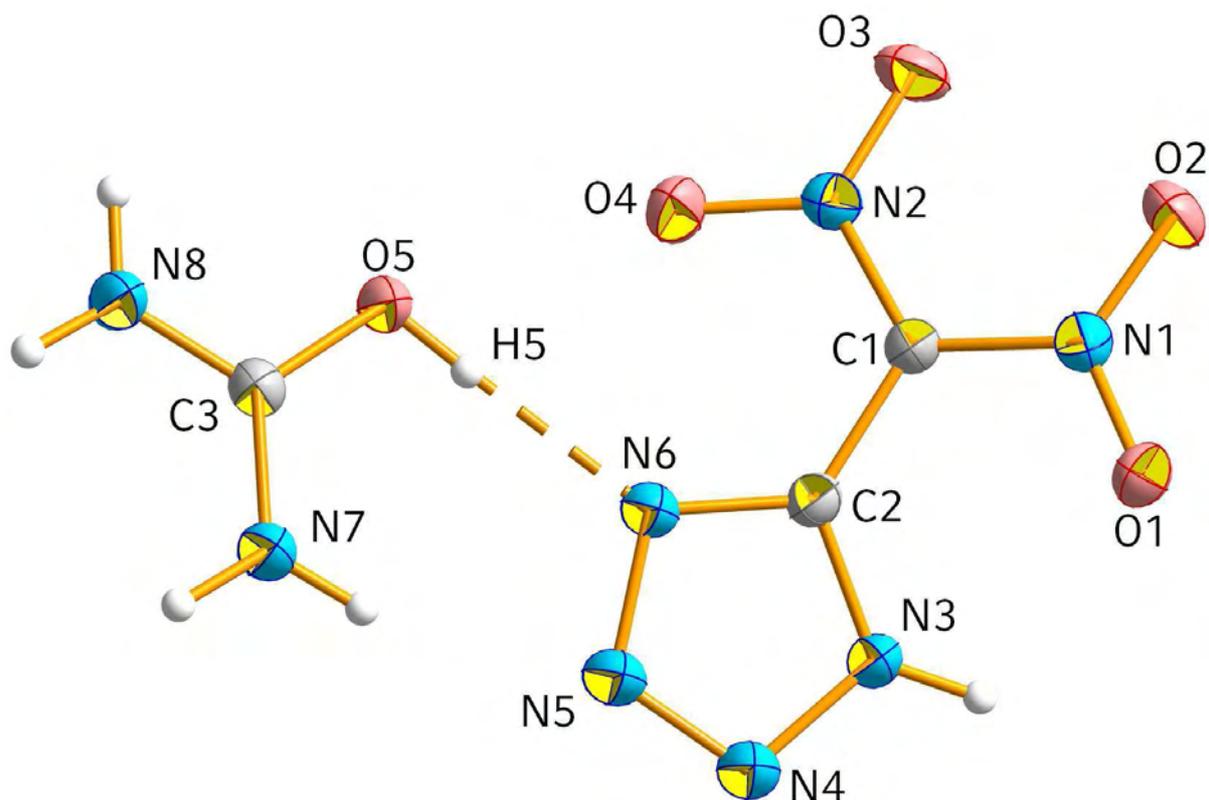
Das  $\text{DNMTH}^-$ -Anion wird mit einer sehr geringen Torsion der Dinitromethylgruppe aus der Ebene des Tetrazolrings ( $\text{N2—C1—C2—N6}$   $-166.7(10)^\circ$ ) gefunden. Bindungslängen entsprechen den bei **3** gefundenen. Zwei Wasserstoffbrücken zwischen Anion und Kation können formuliert werden ( $\text{O3—N8}$   $2.939(12)$  Å,  $\text{O3—H3—N8}$   $148.9(9)^\circ$  und  $\text{N9—N5}$   $2.92(11)$ Å,  $\text{N9—H4—N5}$   $154.5(6)^\circ$ ). Das an den Tetrazolring gebundene Wasserstoffatom bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den O1-Atomen benachbarter  $\text{DNMTH}^-$ -Ionen aus ( $\text{N3—O1}(i)$   $2.851(11)$  Å,  $\text{O1}(i)—\text{H1—N3}$   $140(8)^\circ$ ;  $i = 1 + x, y, z$ ). Eine Bildung nahezu planarer  $\text{DNMTH}^-$ -Schichten ist die Folge (Abbildung 14).



**Abbildung 14.** Blick auf die Elementarzelle von **14** entlang [100]  
Wasserstoffbrücken zwischen Anion und Kation gestrichelt dargestellt.

Die Struktur des Uroniumsalzes **16** wurde in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle gelöst, eine Formeleinheit bildet dabei die asymmetrische Einheit (Abbildung 15).

Das Uronium-Kation wird planar und in einer Ebene mit dem Tetrazolring des  $\text{DNMTH}^-$ -Anions gefunden. Die Dinitromethyl-Funktionalität ist geringfügig aus dieser Ebene gedreht ( $\text{N2—C1—C2—N6}$   $153.78(17)^\circ$ , Abbildung 15). Bindungslängen und -winkel im Anion werden in guter Übereinstimmung mit den vorher erwähnten Strukturen gefunden. Zwischen Anion und Kation wird eine Wasserstoffbrückenbindung gefunden ( $\text{O5—H5}\cdots\text{N6}$   $177.81(9)^\circ$ ,  $\text{O5—N6}$   $2.6527(18)$  Å), hinsichtlich ihrer Länge wird eine stärkere Bindung als in den zuvor erwähnten Wasserstoffbrücken erwartet. Die Wasserstoffbrückenbindung in **16** wird zwischen dem Sauerstoff-Atom des Uroniumkations und dem deprotonierten N1-Stickstoff des Tetrazolringes des Anions gefunden. Obwohl die O—H-Bindungslänge mathematisch auf Grundlage einer beobachteten Elektronendichte in der Nähe von O5 modelliert wurde, sollte **16** eher als Uroniumsalz als als Harnstoff-Addukt von  $\text{DNMTH}_2$  aufgefasst werden, da zum einen der geringe O5—N6-Abstand und zum anderen die Torsion der Dinitromethyl-Funktionalität des Anions gegenüber dem Tetrazol-Ringsystem für das Vorliegen als Salz sprechen. Desweiteren bestätigen Schwingungsspektren die anionische  $\text{DNMTH}^-$ -Spezies in **16**.



**Abbildung 15.** Molekulare Struktur von **16**

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1—C2 1.449(2), C1—N1 1.388(2), C1—N2 1.402(2), C3—O5 1.299(2), C2—C1—N2 119.77(15), N1—C1—N2 120.60(15), N1—C1—C2 119.54(15), O5—C3—N7 122.08(17), O5—C3—N8 116.48(16), N7—C3—N8 121.44(17). Wasserstoffbrücken gestrichelt dargestellt.

**Tabelle 6.** Strukturdaten von **16**

Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub>
Molmasse / g/mol	234.13
Temperatur / K	200
Kristalldimensionen / mm	0.19 × 0.03 × 0.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	3.54090(2)
<i>b</i> / Å	20.5244(11)
<i>c</i> / Å	11.6543(6)
$\beta$ / °	94.572(3)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	844.28(8)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.84199(17)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.169
<i>F</i> (000)	480
$\theta$ -Bereich / °	3.46–25.35
Index-Bereiche	–4 ≤ <i>h</i> ≤ 4 –24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 –13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflektionen, gemessen	5482
Reflektionen, eindeutig	1536 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.034)
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0352 / 0.0855
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.0529 / 0.0947
Daten/Beschränkungen/Parameter	1536 / 0 / 1536
GOOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.061
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	–0.277 / 0.173

## 2.4. Energetische Eigenschaften

Da die Verbindungen **9**, **10**, **12** und **13** stark hygroskopische Eigenschaften aufweisen, liegt darin bereits ein Hindernis, welches eine praktische Anwendung als Explosivstoffe erschwert. Die energetischen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden daher nicht genauer untersucht, sie zeigten sich jedoch in den durchgeführten Versuchen als handhabbar. Zerkleinern kleiner Proben (ca. 30 mg) in der Reibschale und Zerschlagen kleiner Proben mit dem 1-kg-Hammer führte in keinem Fall zu explosionsartiger Zersetzung.

Die Strontiumsalze **5** und **6** wurden, um eine Eignung für pyrotechnische Signalmittel mit roter Färbung zu erproben, in eine entleuchtete Bunsenbrennerflamme gehalten. Sie verbrannten raucharm und geräuschlos, leuchteten dabei jedoch nur schwach rötlich. Aufgrund mangelnder Farbintensität scheidet für die Verbindungen **5** und **6** damit eine Verwendung als farbgebende Komponente pyrotechnischer Zubereitungen aus.

Die Salze von DNMT<sub>H</sub> sind – mit Ausnahme von **16** – ihren Reibeempfindlichkeiten von 192–324 N nach als reibeempfindlich gem. EG A.14<sup>[15]</sup> einzustufen, die Reibeempfindlichkeiten sind bis auf die Verbindungen **3**, **4** und **15** signifikant geringer als bei RDX (120 N)<sup>[16]</sup>.

Die Schlagempfindlichkeit von **11** von 4 J (>500 µm) ist um 1 J höher als die für PETN berichtete<sup>[16]</sup>, die Verbindung ist ein schlagempfindlicher Sekundärexplosivstoff. Auch Verbindung **14** ist als schlagempfindlicher Sekundärexplosivstoff zu klassifizieren, wie auch bei **12** ist hier aber die Schlagempfindlichkeit geringer als bei RDX (7.5 J). Auffällig ist, dass mit  $E_{dr} = 40$  J das Uroniumsalz **16** als nicht schlagempfindlich gem. EG A.14<sup>[15]</sup> gefunden wurde.

Die Zersetzungstemperaturen der Salze liegen nach Messungen der dynamischen Differenzkalorimetrie erwartungsgemäß über der von DNMT<sub>H</sub> (z.B. 108 °C bei **14**). Im Falle des Diammoniumsalzes **8** werden drei exotherme Signale festgestellt, die beiden ersten (112 °C und 184 °C) sind wahrscheinlich der Abspaltung von Ammoniak unter Bildung von **7** bzw. DNMT<sub>H</sub> zuzuordnen. Ähnlich lässt sich auch die Beobachtung zweier exothermer Signale bei der Zersetzung einer Schmelze von **16** ( $F_p = 137$  °C) bei 151 °C bzw. 174 °C erklären. Das intensivste exotherme Signal der Zersetzung von **8** wird bei 196 °C beobachtet und überlagert anfangs mit dem zweiten exothermen Signal. Die Verbindungen **4** und **11** zersetzen sich bei Temperaturen oberhalb 134 °C bzw. 136 °C exotherm.

**Tabelle 7.** Empfindlichkeitsdaten von DNMT<sub>H</sub> und ausgewählten Salzen

	$\Omega$ (%)	$E_{dr}$ (J)	$F_r$ (N)	$E_{el}$ (J)	Korngröße (µm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
DNMT <sub>H</sub>	-9.19	3	28	n.b.	>500	1.871
<b>3</b>	-9.60	<1	14	0.06	250–500	
<b>4</b>	0	<1	324	0.16	>>1000	1.896
<b>5</b>	-7.38	7	160	0.13	160–500	
<b>6</b>	-6.16	7	160	0.13	160–250	
<b>8</b>	-30.75	2	192	0.7	>500	1.639
<b>10</b>	-37.74	3	216	0.17	250–500	
<b>11</b>	-38.68	6	192	0.35	>1000	
<b>11</b>	-38.68	4	216	n.b.	>500	
<b>12</b>	-54.75	8	180	0.33	100–250	
<b>14</b>	-40.26	10	144	0.17	250–500	
<b>14</b>	-40.26	3.5	216	0.23	>500	1.744
<b>15</b>	-17.26	3	60	0.13	160–500	
<b>16</b>	-27.33	40	144	0.10	100-160	1.842

Die Bildungsenthalpien der Verbindungen **8**, **14** und **16** wurden auf CBS-4M-Niveau zu  $\Delta_f H^\circ = 10.0$  kJ/mol (**8**), 478.5 kJ/mol (**14**) und 117.7 kJ/mol (**16**) und die Bildungsenergien zu  $\Delta_f U^\circ = 166.9$  kJ/kg (**8**), 1834.8 kJ/kg (**14**) und 603.1 kJ/kg (**16**) berechnet. Wie erwartet nehmen die Werte in der Reihe DNMT<sub>H</sub>2, **14**, **16**, **8** ab, dieser Effekt kann durch die zunehmende Gitterenergie der ionischen Spezies und Beiträge der starken Wasserstoffbrückenbindung in **16** erklärt werden. Die Berechnung der Detonationsparameter wurde mit Hilfe des EXPL05-Computerprogrammes<sup>[10]</sup> unter der Verwendung der Kristalldichten (Tabelle 7) durchgeführt (Tabelle 8).

**Tabelle 8.** Berechnete Detonationsparameter von DNMT<sub>H</sub>2, **8**, **14** und **16**

	$\Delta_f U^\circ$ (kJ/kg)	$\Omega$ (%)	$Q_v$ (kJ/kg)	$T$ (K)	$p$ (kbar)	$D$ (m/s)
DNMT <sub>H</sub> 2	2203.1	-9.19	-6447	5163	403	9594
<b>8</b>	166.9	-30.75	-4724	3472	251	8076
<b>14</b>	1834.8	-40.26	-5391	3744	315	8820
<b>16</b>	603.1	-27.33	-4828	3077	305	8509

Die Detonationsparameter zeigen die Verbindungen **14** und **8** als weniger brisant als DNMT<sub>H</sub>2, die Detonationsgeschwindigkeit der Verbindungen zeigen Abstufungen um ca. 700 m/s, wobei **14** mit RDX ( $D = 8750$  m/s<sup>[11]</sup>) und **8** mit Methylnitrat ( $D = 8000$  m/s<sup>[11]</sup>) verglichen werden kann. Die berechnete Detonationsgeschwindigkeit von **16** lässt einen geringfügig brisanteren Explosivstoff als PETN ( $D = 8400$  m/s<sup>[11]</sup>) erwarten.

### 3. Derivatisierungen

*Die wertvollen Beiträge zu diesem und dem nächsten Abschnitt von Herrn B.Sc. Alexander DIPPOLD, der diese Thematik im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit untersuchte, werden dankbar anerkannt.*

#### 3.1. Einleitung

Da die Empfindlichkeiten von  $\text{DNMTH}_2$  und die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Salze gegenüber Schlag und Reibung meist höher als bei RDX gefunden wurden, sollte untersucht werden, ob kovalente Derivatisierung an  $\text{dnmth}_2$  einen Explosivstoff erbringen kann, dessen Empfindlichkeit im Vergleich zu  $\text{DNMTH}_2$  und dessen Salzen deutlich verringert ist.

Alkylierung des Tetrazolringes könnten letzteren induktiv stabilisieren und damit die Empfindlichkeit der Verbindung senken. Alkylierungen, insb. Methylierung und Ethylierung, von **1** an den Positionen 1 und 2 des Tetrazolringes wurden bereits in der Literatur beschrieben<sup>[17]</sup>. Dazu wurde **1** mit einem Halogenalkan in Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase umgesetzt, das alkylierte Produkt wurde als Isomerengemisch erhalten. Das in 2-Position alkylierte Tetrazolderivat wird dabei als Öl, das in 1-Position alkylierte als Feststoff beschrieben.

Allerdings findet sich keine Angaben über Nitrierungsprodukte der entsprechenden alkylierten Verbindungen.

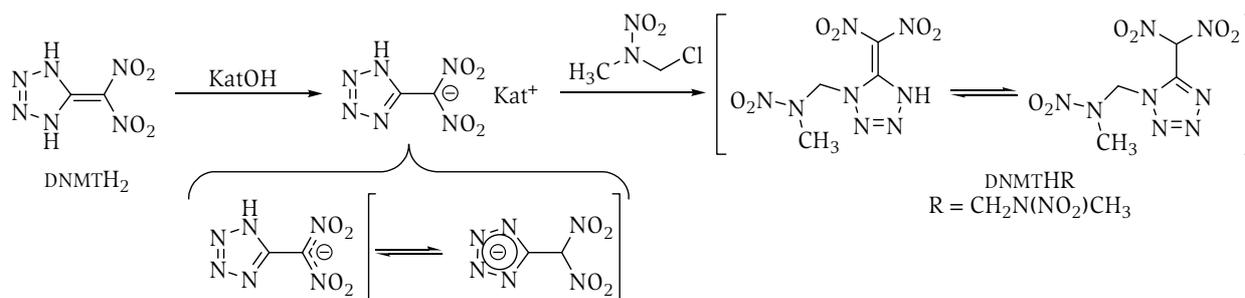
Neben den bekannten methylierten und ethylierten Verbindungen wären zudem solche von Interesse, welche energetische oder sauerstoffreiche Gruppen tragen oder zu solchen vor oder nach erfolgter Nitrierung zum funktionalisierten  $\text{DNMTHR}$ -Derivat funktionalisiert werden können.

Des Weiteren könnte auch die Alkylierung oder weitere Funktionalisierung von  $\text{DNMTH}_2$  zu einer  $\text{DNMTHR}$ -Verbindung explosive Produkte geringerer Sensitivität bei zudem gesteigerter Leistung erbringen.

#### 3.2. Derivatisierungen an $\text{DNMTH}_2$

Für energetisch interessante Funktionalisierungen an Nitriminotetrazol und dessen Derivaten ist Chlormethylmethylnitramin bekannt<sup>[18]</sup>, Umsetzung mit 5-Nitrotetrazolat führt ausschließlich zu dem Substitutionsprodukt an Position 2 des Tetrazols. Daher wurde das Natriumsalz **3** mit Chlormethylmethylnitramin umgesetzt.

Zu beachten ist dabei, dass die negative Ladung des  $\text{DNMTH}^-$ -Anions, wie in Abschnitt 2.3 gezeigt, zumindest im festen Zustand am Dinitromethyl-Kohlenstoff lokalisiert ist. Eine Substitution am Tetrazolring wäre daher nur zu erwarten, wenn die negative Ladung auf den Tetrazolring delokalisiert werden kann. Auch wenn eine entsprechende Grenzstruktur des  $\text{DNMTH}^-$ -Anions energetisch ungünstiger als die im Festkörper gefundene wäre, könnte durch eine Substitutionsreaktion zu einem energetisch günstigeren Produkt diese Grenzform des Anions aus ihrem Gleichgewicht mit der kristallographisch gefundenen Form entzogen werden. Das resultierende Produkt könnte dann in Anlehnung an  $\text{DNMTH}_2$  entweder als 1-Alkyl-5-dinitromethyl-1H-tetrazol oder als 1-Alkyl-5-dinitromethylen-4,5-dihydro-1H-tetrazol vorliegen (Schema 4).



**Schema 4.** Konzept für die Derivatisierung von DNMT<sub>2</sub>

Im Experiment konnte leider keine Umsetzung beobachtet werden, es bildeten sich DNMT<sub>2</sub> und **4**, Chlormethylmethylnitramin wurde zurückerhalten. Anscheinend ist weder DNMT<sub>2</sub> noch eine der beiden anionischen Spezies nucleophil genug, um in S<sub>N</sub>-Reaktionen zu reagieren. Eine Substitution am Dinitromethyl-Zentrum ist offensichtlich ungünstig, sterische Hinderung durch die geminalen Nitrogruppen, welche zudem induktiv und mesomer in der Lage sind, die negative Ladung zu verteilen, wirkt Substitutionsreaktionen an diesem Zentrum entgegen. Ein Gleichgewicht zu einem mesomeren DNMT<sup>-</sup>-Anion mit negativer Ladung am Tetrazolring liegt offenbar nicht vor oder führt zu einem sehr gering nucleophilen Anion.

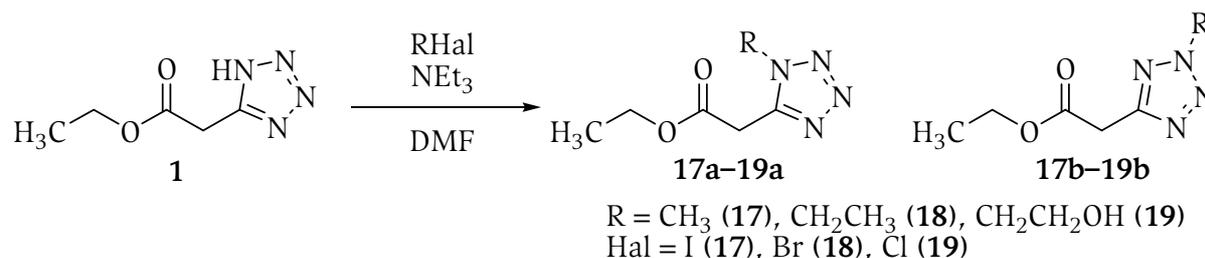
Die Funktionalisierung von 5-Nitro-1*H*-tetrazol durch 1,2-Dibromethan und durch Chloracetonitril ist bekannt<sup>[19]</sup> und auch auf Salze des 5-Nitrotetrazols übertragbar<sup>[20]</sup>. Das durch Umsetzung mit Chloracetonitril erhaltene Produkt kann weiter zu 5-Nitro-2-(1*H*-tetrazol-5-ylmethyl)-2*H*-tetrazol umgesetzt werden. Diese Verbindung sowie ihre Salze weisen interessante energetische Eigenschaften auf.<sup>[20]</sup> Eine Übertragbarkeit auf das System DNMT<sub>2</sub>, DNMT<sup>-</sup> und DNMT<sup>2-</sup> wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht, allerdings konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

Somit scheint eine Funktionalisierung des Tetrazolringsystems in DNMT<sub>2</sub> oder dessen Salzen durch Substitutionsreaktionen nicht für die Darstellung geringer sensitiver DNMT<sub>HR</sub>-Explosivstoffe gangbar.

### 3.3. Derivatisierungen an 1*H*-Tetrazol-5-yllessigsäureethylester (**1**)

Wie bereits in der Literatur<sup>[17]</sup> beschrieben reagieren Halogenalkane in Substitutionsreaktionen mit **1** in Position 1 und 2 des Tetrazolrings. Dabei ist die Reaktivität hinreichend groß, dass die Reaktion bereits bei Raumtemperatur und in Abwesenheit einer Lewis-Säure abläuft. Dabei wurden als Halogenalkane Methyljodid und Ethylbromid eingesetzt. Die Ethylierung verlief dabei mit Ausbeuten von bis zu 82 % am effektivsten.

Die Umsetzung mit 2-Chlorethanol sollte zu einer Funktionalisierung mit einer 2-Hydroxyethyl-Gruppe führen, erbrachte aber erst nach Erhitzen der Reaktionslösung das gewünschte Produkt in Ausbeuten von bis zu 35 %.



**Schema 5.** Derivatisierungen an **1**

In allen Versuchen wurde stets ein Produktgemisch erhalten, welches sich aus dem Produkt der Substitution an der 1-Position und dem der Substitution an der 2-Position der Tetrazolrings zusammensetzte. Die Position des elektrophilen Angriffs ist dabei stark von den Reaktionsbedingungen und dem Substituenten an Position 5 des Tetrazolrings abhängig<sup>[21]</sup>. Elektronenziehende Substituenten (wie in **2**) dirigieren hierbei die Substitution in 2-Position<sup>[22-25]</sup>, elektronenschiebende (wie in **1**) in 1-Position<sup>[26-29]</sup>. Beide Isomere können anhand der Signallagen in Kernresonanzspektren eindeutig unterschieden werden. Insbesondere die Resonanzen der durch Substitution eingeführten Alkylgruppe sind für beide Isomere um bis zu 0.4 ppm verschieden. Dabei wird dieser Unterschied in den Signallagen für von Tetrazolring weiter entfernte Kerne immer geringer. Abbildung 15 zeigt als Beispiel das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindungen **17**. Im NMR-Experiment wurde zudem gefunden, dass sich kristallin isoliertes **17a** in Lösung in das Isomer **17b** umwandelt, ohne dass eine besondere Aktivierungsbarriere zu überwinden wäre.

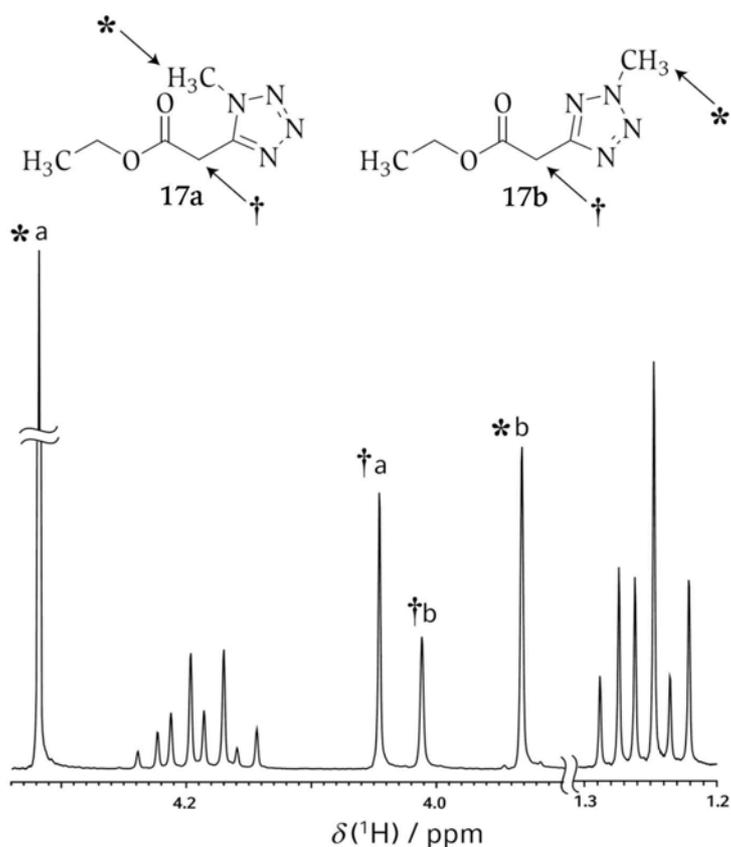


Abbildung 16. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **17**

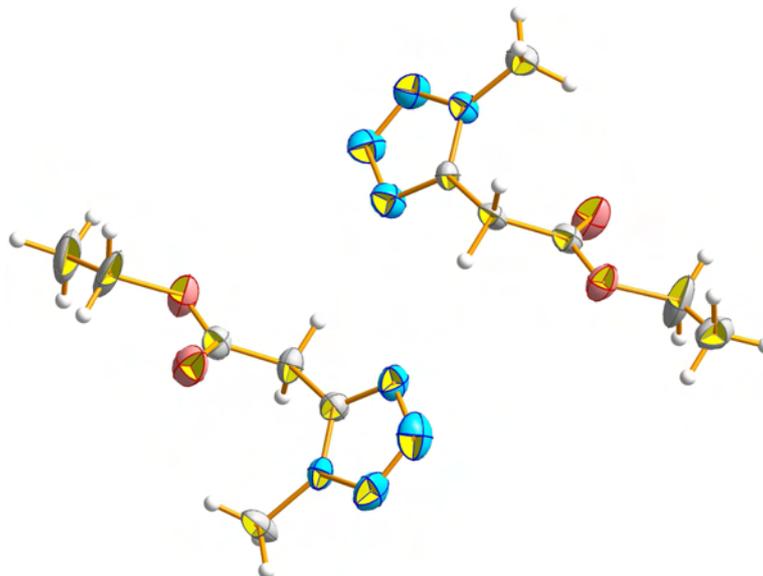
Die aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erhaltenen Produktverhältnisse der Alkylierungen zeigen im Falle der Verbindungen **17** einen Anteil von **17a** von 60 %, bei den Verbindungen **18** und **19** überwiegen die Isomere **18b** (69 %) und **19b** (71 %). Obwohl alle drei Alkylsubstituenten zweifelsfrei induktiv elektronenschiebende Substituenten darstellen, wird lediglich im Falle der methylierten Verbindung **17** geringfügig die Alkylierung in 1-Position bevorzugt. Dieser experimentelle Befund kann durch die bei größeren Alkylresten verstärkte auftretende sterische Hinderung zwischen Alkylrest und Esterfunktionalität am Tetrazolring erklärt werden. Diese Hinderung tritt bei Substitutionsreaktionen zu 2,5-substituierten Tetrazolen wie z.B. den Verbindungen **17b**, **18b** und **19b** geringer als bei Reaktionen zu 1,5-substituierten Tetrazolen wie z.B. den Verbindungen **17a**, **18a** und **19a** zu Tage.

### 3.3.1. Strukturelle Charakterisierung

Die Verbindungen **17a** und **19a** konnten als Feststoffe erhalten werden, im Falle der Verbindung **17a** gelang die Strukturaufklärung durch Röntgenbeugung. Die Verbindungen

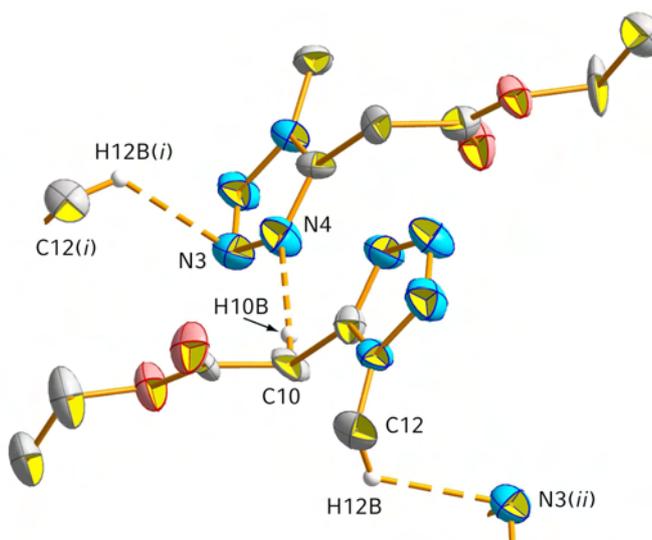
**18** wurden als zähflüssige Öle erhalten, auch bei tieferen Temperaturen konnten **18a** und **18b** nicht durch Kristallisation getrennt werden.

Verbindung **17a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit acht Molekülen in der Elementarzelle (Tabelle 9). Dabei bilden zwei antiparallel zueinander ausgerichtete Moleküle die asymmetrische Einheit (Abbildung 17).



**Abbildung 17.** Asymmetrische Einheit von **17a**

Bindungslängen und -winkel in **17a** wurden im erwarteten Bereich<sup>[14]</sup> gefunden. Die Ausrichtung der Moleküle der asymmetrischen Einheit lässt sich durch intermolekulare C—H···N-Wasserstoffbrücken erklären, welche zwischen der Methylengruppe in 5-Position (C10) und dem Stickstoffatom der 4-Position des Tetrazolrings (N4) innerhalb und zwischen der Methylgruppe an 1-Position des Tetrazolrings (C12) und dem Stickstoff in 3-Position des Tetrazolrings (N3) außerhalb der asymmetrischen Einheit formuliert werden können (Abbildung 18). Zudem erklärt sich die Orientierung der Moleküle der asymmetrischen Einheit aus



**Abbildung 18.** Wasserstoffbrücken in **17a**

Wasserstoffatome außerhalb der Wasserstoffbrücken nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N4—H10B—C10 170.8(5), C12(i)—H12B(i)—N3 128.2(6), C12—H12B—N3(ii) 128.2(6).  $i = 0.5 + x, -0.5 - y, z$ ;  $ii = -0.5 + x, -0.5 - y, z$ .

Tabelle 9. Strukturdaten von **17a**

Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Molmasse / g/mol	170.169
Temperatur / K	200
Kristalldimensionen / mm	0.25 × 0.10 × 0.10
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> / Å	15.9131(7)
<i>b</i> / Å	6.2139(2)
<i>c</i> / Å	17.0129(8)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1682.28(12)
<i>Z</i>	8
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.34378(10)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.104
<i>F</i> (000)	720.0
$\theta$ -Bereich / °	3.72–28.99
Index-Bereiche	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflektionen, gemessen	8581
Reflektionen, eindeutig	1185 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0884)
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0905 / 0.1524
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.1787 / 0.1941
Daten/Beschränkungen/Parameter	2278 / 1 / 217
GOOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.097
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	–0.311 / 0.336

### 3.3.2. Nitrierung

Die Verbindungen **17–19** wurden in Anlehnung an die Synthese von DNMT<sub>H</sub><sub>2</sub> mit einer Lösung von Salpetersäure in Schwefelsäure umgesetzt, um Verbindungen mit geminalen Nitrogruppen in Analogie zu **2** und DNMT<sub>H</sub><sub>2</sub> zu erhalten.

Als Nebenprodukte der Reaktion fielen stets die DNMT<sub>H</sub><sub>2</sub>-analogen Verbindungen an. Dabei wurde stets ein Gemisch der an 1- und an 2-Position des Tetrazolrings substituierten Verbindungen erhalten, was im Einklang mit der bei **17a** gemachten Beobachtung eines Isomeren-Gleichgewichts in Lösung steht. Da im Falle der nitrierten Verbindungen beide Isomere sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen und nicht einfach durch Kristallisation voneinander zu trennen sind, war die Auftrennung der isomeren nitrierten 2-(1*H*-Tetrazol-5-yl)essigsäureester-Derivate nicht möglich.

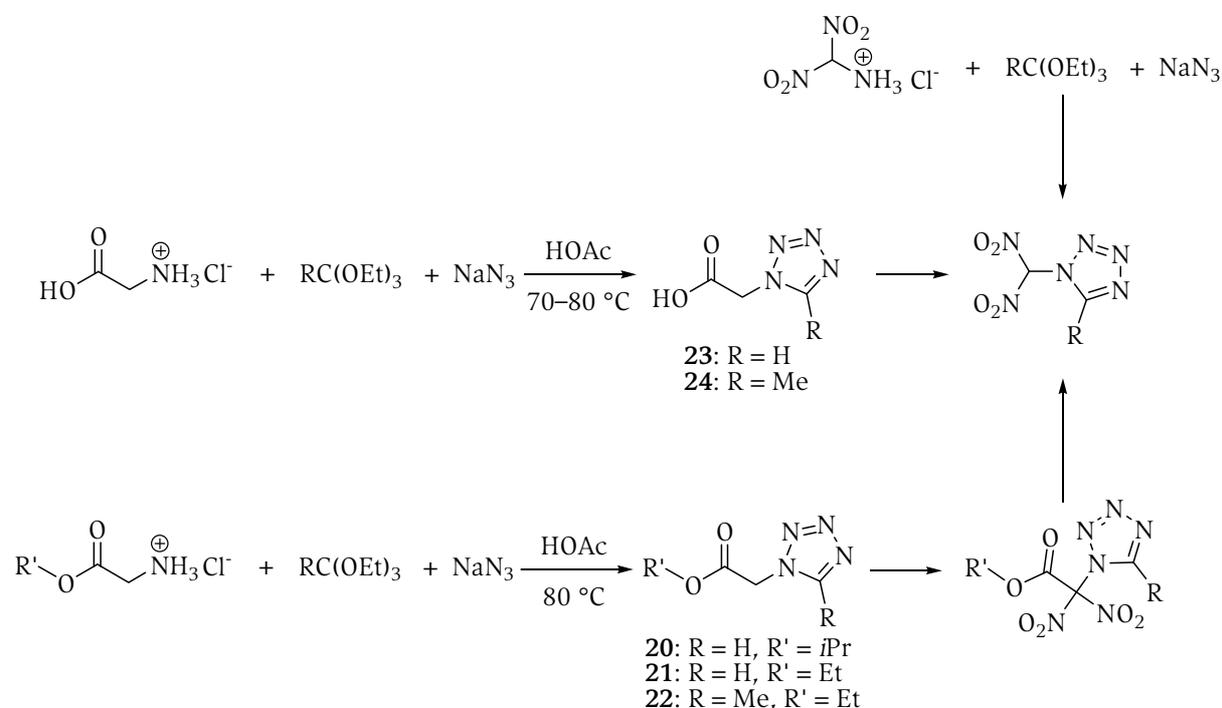
Im Falle der Verbindung **19** wurde versucht, zudem die Hydroxy-Gruppe zu nitrieren. Das erhaltene Produkt ließ sich jedoch nur schwer säulenchromatographisch auftrennen.

#### 4. Untersuchungen analoger Tetrazolylcarbonsäure-Verbindungen

In enger Anlehnung an 5-Dinitromethyltetrazol und dessen energetische Derivate und Salze schien auch eine Untersuchung der 1-Dinitromethyltetrazolverbindungen und ihrer Derivate interessant. Ein Vergleich zwischen den dabei gewonnenen und den bisher in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen könnte viel zum Verständnis der Wechselbeziehung zwischen Struktur und chemischen sowie energetischen Eigenschaften der Dinitromethyltetrazol-Verbindungen beitragen.

##### 4.1. Synthesen

Die Darstellung von 1-Dinitromethyltetrazol wurde über den Weg der Nitrierung und Decarboxylierung von 2-(5*H*-Tetrazol-1-yl)essigsäureestern (**20** und **21**) und 2-(5-Methyl-5*H*-tetrazol-1-yl)essigsäureethylester (**22**) versucht (Schema 6).



**Schema 6.** Denkbare Synthesewege zu 2-Dinitromethyl-5-alkyl-5*H*-tetrazol

Der direktere Weg, die Herstellung der Zielverbindungen mit Triethylorthoestern, Natriumazid und dem Ammoniumsalz des (Dinitromethyl)amins, war nicht durchführbar, da das (Dinitromethyl)amin im Gegensatz zum konstitutionsisomeren *N,N*-Dinitromethylamin nur aus MINDO/3-Berechnungen<sup>[30]</sup> bekannt ist.

Die Darstellung von 2-(5-Alkyl-5*H*-tetrazol-1-yl)essigsäureestern ist bekannt und vergleichsweise einfach aus Triethylorthoestern, ionischem Azid und Glycinestern durchführbar.<sup>[31]</sup> Auf diese Weise gelang die Herstellung der Verbindungen **20–21** in Ausbeuten von 58 % (**22**) bis 75 % (**21**). Die Verbindungen wurden Schwingungs- und Kernresonanz-spektroskopisch charakterisiert.

Eine Darstellung von **22** durch Alkylierung von **21** in Analogie zur Synthese der Verbindungen **17–19** war nicht möglich. Entsprechende Versuche mit Halogenalkanen an **21** erbrachten keine Umsetzung, es wurden stets die Reaktanten rückgewonnen.

Zudem wurde geprüft, ob die Nitrierung der Carbonsäuren **23** und **24** zu den entsprechenden 1-Dinitromethyltetrazolen führt (Schema 6). Dazu wurden die Verbindungen **23** und **24** nach bekanntem Verfahren<sup>[32]</sup> hergestellt.

Die Umsetzung von **20–24** mit einer Nitrierlösung aus Schwefel- und Salpetersäure, wie auch bei der Synthese von **2** bzw. DNMT<sub>H</sub> erfolgreich eingesetzt, erbrachte lediglich im Falle von **20** geringe Spuren an Nitrierungsprodukt. Umsetzung bei Raumtemperatur führte in sonst allen Fällen zur Zersetzung des Edukts und erbrachte kein Nitrierungsprodukt. Bei Umsetzung mit 100 %iger Salpetersäure trat keine Nitrierung der Methyleneinheit ein. Nitrierung bei tieferer Temperatur (0 °C) erbrachte keine Umsetzung; die Ethylester **21** und **22** wurden durch die Umsetzung gespalten, es wurden die Carbonsäuren **23** und **24** erhalten.

Unter den geprüften Bedingungen waren somit die Verbindungen **20–24** nicht effizient nitrierbar, wobei im Falle des *iso*-Propylesters **20** zumindest eine Esterspaltung im Zuge der Nitrierung verhindern ließ. Die Reinheit des nur in Spuren erhaltenen Nitrierungsproduktes von **20** erlaubte keine weitere Untersuchung seiner energetischen Eigenschaften.

## 4.2. Charakterisierung

### 4.2.1. Spektroskopische Charakterisierung

Die Verbindungen **20–24** wurden vollständig mittels Schwingungs- und Kernresonanzspektroskopie charakterisiert. Dabei wurden Spektren von **20** in DMSO-D<sub>6</sub>, von **21** und **22** in CDCl<sub>3</sub> und von **23** und **24** in D<sub>2</sub>O aufgenommen. In Kernresonanzspektren zeigt sich der Tetrazol-Kohlenstoff bei 145.3–143.6 ppm, bei den methylierten Verbindungen **22** und **24** um ca. 9 ppm zu tieferem Feld verschoben bei 154.5 und 152.6 ppm. Diese Messergebnisse stehen im Einklang mit der spektroskopischen Charakterisierung der Verbindungen **1–17**. Die Resonanzen der an den Tetrazolring gebundenen Wasserstoffkerne in **20**, **21** und **23** werden bei 8.81–9.40 ppm gefunden, die der Wasserstoffkerne der an den Tetrazolring gebundenen Methylgruppe in **22** und **24** bei 2.41 und 2.54 ppm. Beim Vergleich zwischen den NMR-Spektren der Verbindungen ist der Einfluß der verwendeten Lösemittel auf die Lage der Resonanzen zu berücksichtigen.

Die Infrarotspektren der isomeren Verbindungen **17a** und **22** unterscheiden sich im Bereich zwischen 1800 und 800 cm<sup>-1</sup>. Die Bande bei 1538 cm<sup>-1</sup> in **17a** erscheint in **22** bei 1530 cm<sup>-1</sup> mit höherer Intensität. Die Bande bei 1342 cm<sup>-1</sup> in **17a** wird in **22** bei 1360 cm<sup>-1</sup> mit geringerer Intensität gefunden. Die bei 1212 cm<sup>-1</sup> in **22** gefundene Bande erscheint als zwei Banden bei 1196 und 1182 cm<sup>-1</sup> in **17a**, die in **17a** als eine Bande bei 1018 cm<sup>-1</sup> erscheinende Schwingung wird in **22** als zwei Banden bei 1014 und 1000 cm<sup>-1</sup> gefunden. Diese Unterschiede sollten wohl ausschließlich auf die unterschiedliche Anbindung der Methyl- und 2-Ethoxy-2-oxoethyl-Substituenten in den Verbindungen **17a** und **22** zurückzuführen sein. Des Weiteren zeigen sich auch im Bereich zwischen 1314 und 1256 cm<sup>-1</sup> Unterschiede in Bandenlage und -intensität.

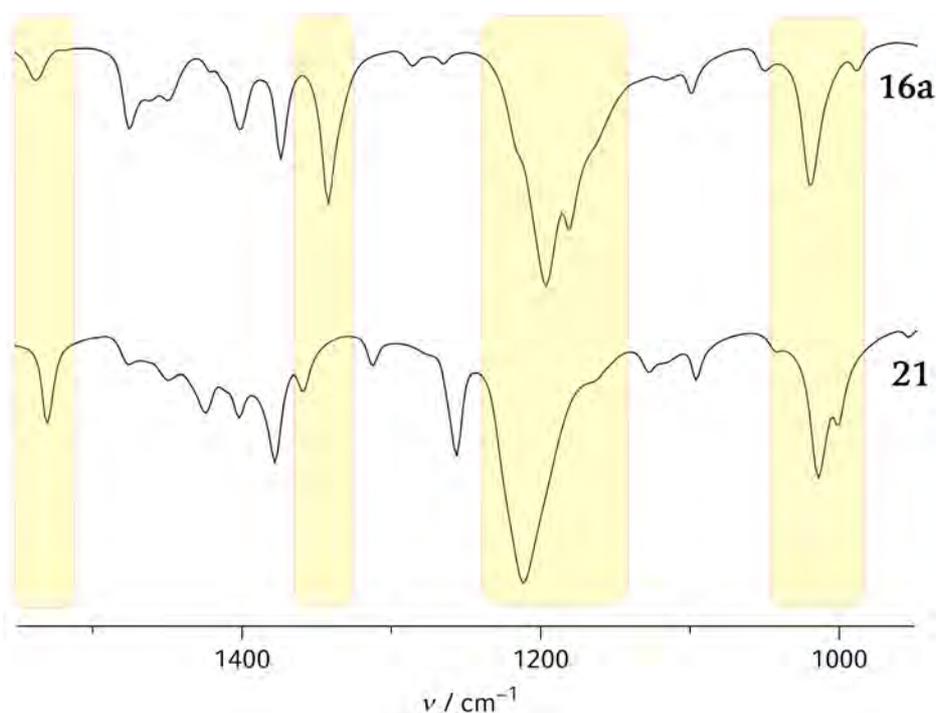


Abbildung 19. IR-Spektren der Verbindungen 17a und 22

#### 4.2.2. Strukturelle Charakterisierung

Die Verbindungen 22–24 konnten einkristallin erhalten und ihre Molekülstruktur mit Hilfe der Röntgenbeugung aufgeklärt werden (Tabelle 10).

Tabelle 10. Strukturdaten von 22–24

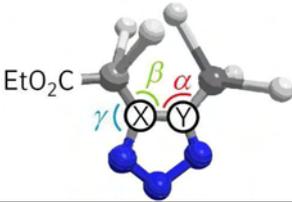
	22	23	24
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Molmasse / g/mol	170.17	128.09	142.12
Temperatur / K	200	200	200
Kristalldimensionen / mm	0.20 × 0.20 × 0.15	0.25 × 0.15 × 0.10	0.42 × 0.25 × 0.15
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	16.0204(7)	12.4406(6)	10.1471(6)
<i>b</i> / Å	6.2303(2)	5.0678(2)	8.2747(4)
<i>c</i> / Å	16.9202(8)	17.3722(7)	14.7695(8)
<i>β</i> / °	90	99.708(4)	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1688.84(12)	1079.57(7)	1240.11(12)
<i>Z</i>	8	8	8
$\rho_{\text{calc}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1.33856(10)	1.57619(18)	1.52240(15)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.104	0.134	0.125
<i>F</i> (000)	720	528	592
$\theta$ -Bereich / °	3.71–28.75	4.19–26.00	3.69–33.32
Index-Bereiche	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflexionen, gemessen	18077	5028	9379
Reflexionen, eindeutig	1196 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 4.8 %)	2108 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 3.2 %)	742 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 4.3 %)
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0441 / 0.1116	0.0372 / 0.0684	0.0510 / 0.1427
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all)	0.0650 / 0.1255	0.0693 / 0.0748	0.0905 / 0.1785
Daten/Beschränkungen/Parameter	1712 / 1 / 217	2108 / 0 / 179	1211 / 1 / 95
GOOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.149	0.964	1.033
Restdichten / e/Å <sup>3</sup>	-0.254 / 0.273	-0.183 / 0.153	-0.551 / 0.482

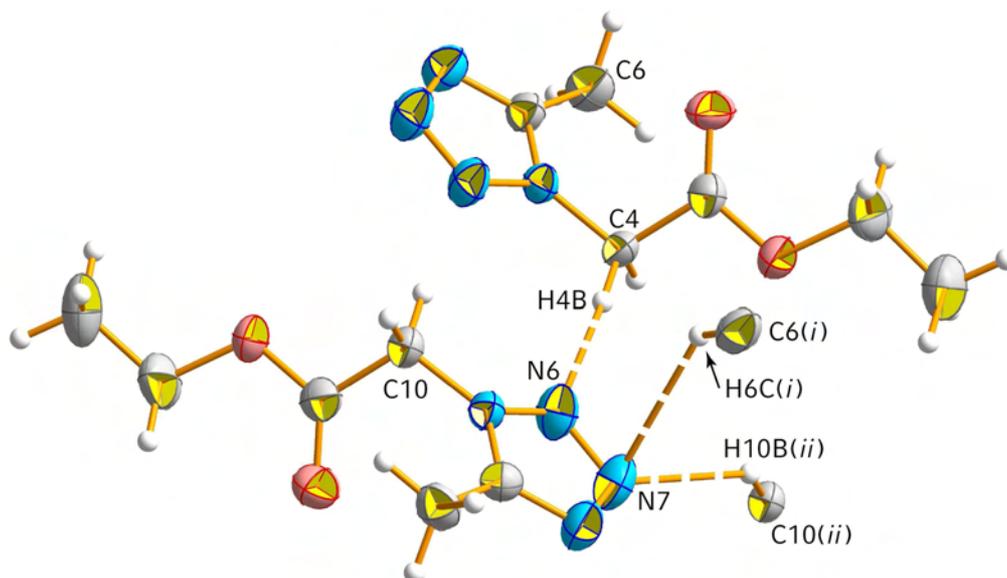
Alle drei Verbindungen kristallisieren mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Dichten der Carbonsäuren **23** und **24** sind dabei um ca.  $0.2 \text{ g/cm}^3$  höher als die Dichte des Esters **22**, die nur geringfügig geringer als die des Isomeren **17a** ist.

Die Molekülstruktur von **22** wurde in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  gelöst und verfeinert, wie auch bei **17a**. Die Einheitszelle von **22** ist nur geringfügig größer als die des Isomeren. Die asymmetrische Einheit wird wie auch bei **17a** aus zwei Molekülen aufgebaut. Die Bindung zwischen der Methylgruppe und dem Tetrazolkohlenstoff ist mit  $1.488(5) \text{ \AA}$  geringfügig kürzer als erwartet ( $1.506 \text{ \AA}^{[14]}$ ). Die Bindung C—N-Bindung des 2-Ethoxy-2-oxoethyl-Substituenten an die 1-Position des Tetrazolrings ist mit  $1.446(5) \text{ \AA}$  ebenfalls um ca.  $0.02 \text{ \AA}$  kürzer als erwartet<sup>[14]</sup>. Der Torsionswinkel des Tetrazolringes zum 2-Ethoxy-2-oxoethyl-Substituenten ist größer als in **17a** (**17a**: C3—C4—C5—N1  $-67.1(9)^\circ$ , **22**: C3—C4—N1—C5  $70.9(5)^\circ$ ). Tabelle 11 zeigt einen Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindungen **17a** und **22**. Dabei sind die Winkel der an den Tetrazolstickstoff gebundenen Substituenten ( $\beta$  in **17a** und  $\alpha$  in **22**) und die Winkel der an den Tetrazolkohlenstoff gebundenen Substituenten ( $\alpha$  in **17a** und  $\beta$  in **22**) im Rahmen der Meßgenauigkeit wie erwartet gleich groß. In **17a** ist der Winkel  $\gamma$  größer als in **22**.

Auch in der Struktur von **22** lassen sich Wasserstoffbrücken finden (Abbildung 20). Eine Wasserstoffbrücke verbindet die Moleküle der asymmetrischen Einheit vom Kohlenstoff (C4) an 1-Position des Terazolringes zum Stickstoff der 2-Position des Tetrazolringes (N6...H4B—C4), zwei weitere verbinden die asymmetrische Einheit mit benachbarten Molekülen über die 3-Position des Tetrazolringes (N7...H6C(i)—C6(i) und N7...H10B(ii)—C10(ii)). Es zeigt sich somit ein Molekül in drei Wasserstoffbrücken als Akzeptor (N7) und in einer als Donor (C10) und das andere Molekül der asymmetrischen Einheit in zwei Wasserstoffbrücken als Donor (C4 und C6). Diese Wasserstoffbrücken erklären die zu **17a** analoge antiparallele Ausrichtung der Moleküle der asymmetrischen Einheit.

**Tabelle 11.** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von **17a** und **22**

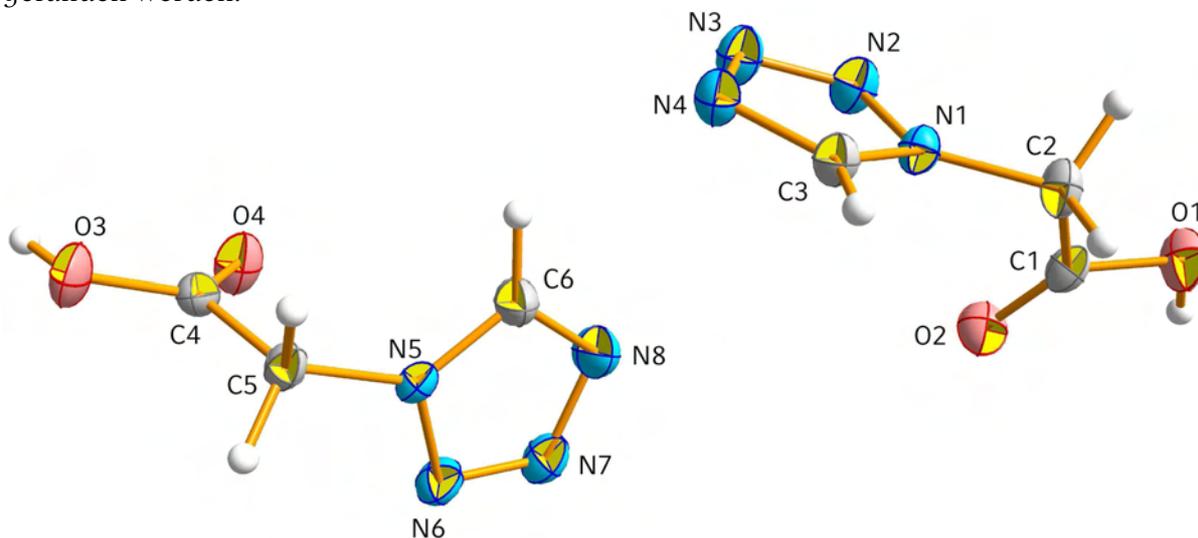
	<b>17a</b>	<b>22</b>	Erwartung <sup>[14]</sup>
Bindungslänge (Å)			
$N_{\text{Tetrazol}}-\text{R}$	1.416(9)	1.446(5)	1.469
	R = CH <sub>3</sub>	R = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	
$C_{\text{Tetrazol}}-\text{R}$	1.479(9)	1.488(5)	1.506
	R = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	R = CH <sub>3</sub>	
Bindungswinkel			
	X = N	X = C	
	Y = C	Y = N	
	$\alpha$ (°)	125.0(3)	ca. 125
	$\beta$ (°)	130.9(3)	ca. 125
	$\gamma$ (°)	120.4(3)	ca. 125



**Abbildung 20.** Asymmetrische Einheit von **22**

Wasserstoffbrücken unterbrochen dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel(°):  
 N6···H4B 2.590(3), H4B—C4 0.991(5), N7···H6C(i) 2.566(5), H6C(i)—C6(i) 0.98(6),  
 N7···H10B(ii) 2.538(4), H10B(ii)—C10(ii) 0.991(4), N6···H4B—C4 168.8(3), N7···H6C(i)—C6(i)  
 130.0(4), N7···H10B(ii)—C10(ii) 138.2(2).  $i = 0.5 + x, 1.5 - y, z$ ;  $ii = x, -1 + y, z$ .

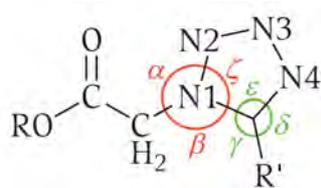
Verbindung **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit acht Molekülen in der Elementarzelle, zwei Moleküle, deren Tetrazolringe rechtwinklig zueinander stehen und deren Carbonsäurefunktionalitäten voneinander weg weisen, bilden die asymmetrische Einheit (Abbildung 21). Bindungslängen und -winkel sind mit den entsprechenden in **22** und **24** vergleichbar (Tabelle 12). Wasserstoffbrücken können in der Struktur von **23** nicht gefunden werden.



**Abbildung 21.** Asymmetrische Einheit von **23**

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **22–24**

	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
	R = Et	R, R' = H	R = H
	R' = Me		R' = Me
O—C	1.328(4)	1.3257(19)	1.311(3)
	1.326(4)	1.309(2)	
O=C	1.187(5)	1.2028(19)	1.213(3)
	1.213(6)	1.204(2)	
RO <sub>2</sub> C—CH <sub>2</sub>	1.517(6)	1.508(2)	1.514(4)
	1.492(6)	1.516(2)	
CH <sub>2</sub> —N1	1.446(5)	1.4566(18)	1.449(3)
	1.444(5)	1.452(2)	
N1—N2	1.354(4)	1.3517(19)	1.356(3)
	1.345(4)	1.3379(19)	
N2—N3	1.279(5)	1.2902(19)	1.287(4)
	1.310(5)	1.2974(19)	
N3—N4	1.368(5)	1.364(2)	1.366(4)
	1.353(6)	1.351(2)	
N4—C <sub>Tetrazol</sub>	1.322(5)	1.310(2)	1.320(4)
	1.320(5)	1.316(2)	
C <sub>Tetrazol</sub> —R'	1.488(5)	<sup>a</sup>	1.340(4)
	1.466(6)		
N1—C <sub>Tetrazol</sub>	1.339(5)	1.324(2)	1.469(4)
	1.344(5)	1.324(2)	
	$\alpha$ (°)	120.4(3)	119.9(2)
		120.5(3)	
	$\beta$ (°)	130.9(3)	130.3(2)
		129.8(3)	
	$\gamma$ (°)	125.0(3)	<sup>a</sup>
		126.0(3)	
	$\delta$ (°)	126.9(3)	<sup>a</sup>
		126.3(4)	
	$\varepsilon$ (°)	108.2(3)	108.66(16)
		107.7(3)	109.34(16)
	$\zeta$ (°)	108.4(3)	108.79(14)
		109.3(3)	109.4(2)
		108.68(13)	



<sup>a</sup>) Da R' = H und Wasserstoffatome bei der Strukturlösung geometrisch durch Bindungslänge und -winkel fixiert wurden, wurden diese Werte weggelassen.

Verbindung **24** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit wird von einem Molekül gebildet (Abbildung 22). Bindungslängen und -winkel sind mit **22** und **23** vergleichbar (Tabelle 12). Es konnten keine Hinweise auf Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur von **24** gefunden werden. Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle erfolgt derart, dass sich benachbarte Moleküle antiparallel zueinander ausrichten (Abbildung 23).

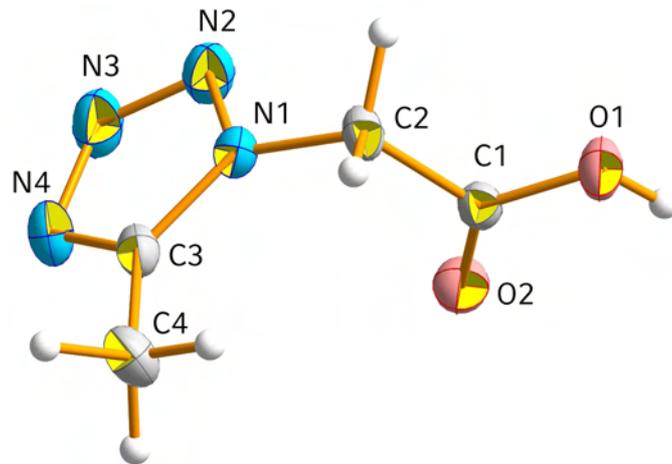


Abbildung 22. Asymmetrische Einheit von 24

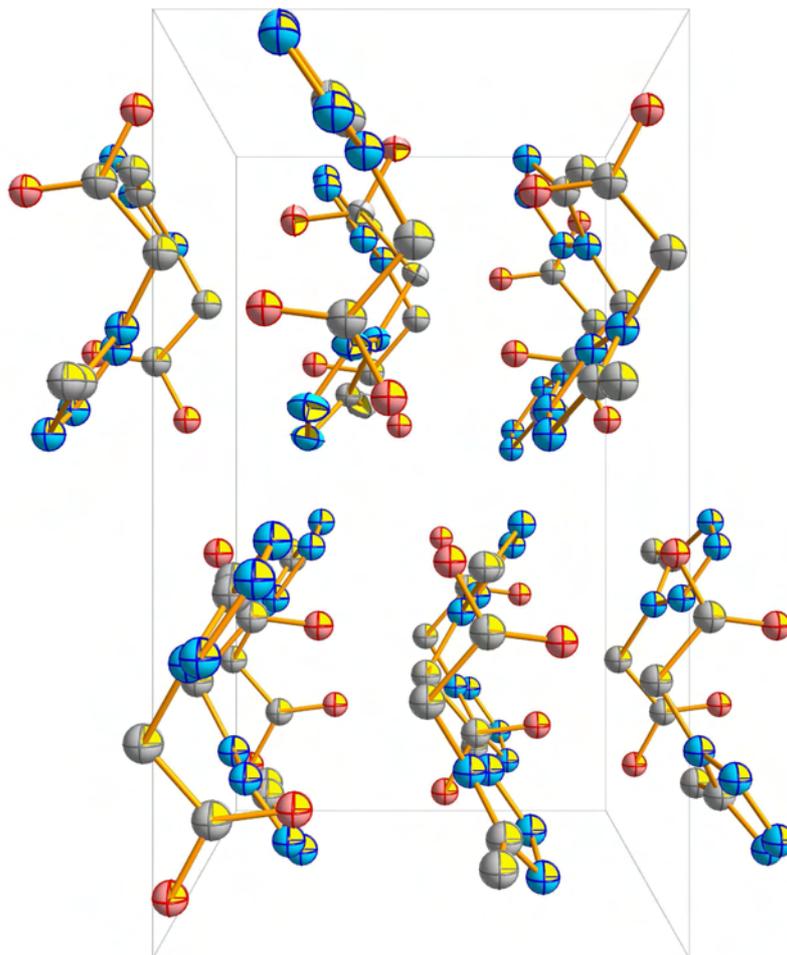


Abbildung 23. Zentralprojektion der Einheitszelle von 24 entlang [100]

## 5. Fazit

Die Verbindungen  $\text{DNMTH}_2$  und **1–24** konnten hergestellt und vollständig charakterisiert werden.

Die Synthese von  $\text{DNMTH}_2$  wurde ausgiebig untersucht und optimiert, wobei zugleich auch die Synthese von **1** und **2** durch Variation der Parameter Temperatur und Schwefelsäure-Konzentration in der Hydrolyselösung optimiert wurde. Die Aufklärung der Molekülstruktur von  $\text{DNMTH}_2$  bestätigte Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen, in welchen das 5-Dinitromethylen-Tautomere von  $\text{DNMTH}_2$  als energetisch günstigere Struktur gefunden wurde. Multinukleare Kernresonanzspektroskopie untermauert diesen Befund weiter. Zudem zeigt die Kristallstruktur von  $\text{DNMTH}_2$  eine inter- und intramolekulare Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindung neben einer intramolekularen  $\text{N—H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücke. Die energetischen Eigenschaften und Empfindlichkeiten von  $\text{DNMTH}_2$  wurden experimentell ermittelt und  $\text{DNMTH}_2$  als sehr empfindlicher Explosivstoff eingestuft ( $E_{\text{dr}} = 3 \text{ J}$  ( $>500 \mu\text{m}$ ),  $F_T = 28 \text{ N}$ ). Es zeigte sich, dass die Lagerfähigkeit von  $\text{DNMTH}_2$  in Anwesenheit geringer Mengen an sauren Verunreinigungen drastisch verkürzt. Dies und der niedrige Zersetzungspunkt ( $88 \text{ }^\circ\text{C}$ , kein Schmelzen) zeigen, dass  $\text{DNMTH}_2$  weit von einer Anwendung als Explosivstoff entfernt ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten energetischen ein- und zweibasigen Salze von  $\text{DNMTH}_2$  wurden insbesondere mit Hilfe der spektroskopischer Methoden charakterisiert, die Salze **3**, **4**, **8**, **11a**, **14** und **16** konnten strukturell charakterisiert werden. Die Reibeempfindlichkeit (60–216 N) der Salze mit Ausnahme von **3** (14 N), **4** (30 N) und **16** (40 N) liegt deutlich unter der der Neutralverbindung (28 N). Ihre Schlagempfindlichkeit ist für Salze mit großen stickstoffreichen Kationen (z.B. **11** und **15**) geringer (3–4 J) als für Salze mit kleineren Kationen (z.B. **4** und **8**,  $<1\text{--}2 \text{ J}$ ). Die besonders geringe Empfindlichkeit von **16** gegenüber Schlag und Reibung (144 N) kann durch eine starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen Kation und Anion erklärt werden. Dichten von  $1.6\text{--}1.9 \text{ g/cm}^3$  wurden gefunden. Die Strontiumsalze **5** und **6** zeigten in Abbrandversuchen nur schwache Rotfärbung der Flamme und scheinen für die Verwendung als farbgebende Komponente pyrotechnischer Zubereitungen nicht geeignet. Die Salze **9**, **10**, **12** und **14** zeigten hygroskopische Eigenschaften. Die Verwendbarkeit von Verbindung **15** als neuartiger Explosivstoff wird gegenwärtig erprobt.

Weder  $\text{DNMTH}_2$  noch seine Salze zeigten sich in der Lage, Substitutionsreaktionen an  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffzentren einzugehen. Entsprechende Umsetzungen mit Chlormethylmethylnitramin, 2-Chloracetonitril und 1,2-Dibromethan blieben erfolglos. Damit ist eine Funktionalisierung von  $\text{DNMTH}_2$  durch derartige Substitutionsreaktionen zu neuen gering sensitiven  $\text{DNMTHR}$ -Explosivstoffen nicht gangbar.

Die Derivatisierung von **1** erbrachte die alkylierten Verbindungen **17–19** als Isomerenpaare, auch die nitrierten isomeren Verbindungen waren nicht trennbar.

Die Untersuchung isomerer  $\text{DNMTH}_2$ -Verbindungen mit dem Dinitromethylsubstituenten in 1-Position des Tetrazolringes scheiterte an der mangelnden Nitrierbarkeit der Verbindungen **20–24**, welche vollständig und zum Teil (**22–24**) auch strukturell mit Hilfe der Röntgenbeugung charakterisiert wurden. Lediglich bei der Nitrierung von **20** konnte ein Nitrierungsprodukt in Spuren und verunreinigt erhalten werden. Die Nitrierung verläuft ansonsten unter Esterspaltung zu den Tetrazol-1-ylcarbonsäuren, welche nicht nitriert werden, ab. Die äußerst geringe Ausbeute bei der Nitrierung von **20** verhinderte die energetische Charakterisierung des Produktes, welches schon aufgrund der ineffizienten Herstellung nur sehr geringe Chancen auf eine Anwendung als Explosivstoff hat.

## 6. Experimenteller Teil

Die Verbindungen **2**, DNMT<sub>H</sub> und Salze von DNMT<sub>H</sub> sind explosionsgefährliche Substanzen. Ihre Synthese und Handhabung macht daher geeignete Vorkehrungen zum Schutz vor Explosionen zwingend erforderlich.

### 6.1. 2-(1*H*-Tetrazol-5-yl)-essigsäureethylester (**1**)

Nach <sup>[33]</sup> wurde in einem 250 mL-Rundkolben Ethyl-2-cyanoacetat (20.0 g, 0.18 mol) mit Natriumazid (12.6 g, 0.19 mol) und Ammoniumchlorid (10.4 g, 0.19 mol) in *N,N*-Dimethylformamid (100 mL) für fünf Stunden unter Rückfluß auf 100 °C erwärmt.

Die Suspension eines farblosen Feststoffs in einer hellgelben Lösung wurde eingengt und der erhaltene Rückstand in Wasser (100 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde mit Salzsäure (konz., ca. 7 mL) auf pH = 2 gebracht und dabei ausfallender Feststoff abfiltriert. Kühlen der Mutterlauge bei 4 °C erwirkte die Kristallisation weiteren Feststoffs in Gestalt farbloser glänzender Plättchen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet, es wurden 12.6 g (46 %) **1** erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 5.32 (br, 1 H; NH), 4.20 (q, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 7 Hz, 2 H; OCH<sub>2</sub>), 4.12 (s, 2 H; CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.26 (t, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 7 Hz, 3 H; CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 169.0 (CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 152.2 (Tetrazol), 63.0 (OCH<sub>2</sub>), 30.5 (CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = -31 (Tetrazol) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2976 (79), 2941 (100), 1750 (27), 1565 (17), 1455 (32), 1395 (25), 1337 (28), 1258 (28), 1217 (13), 1200 (15), 1112 (23), 1089 (36), 1051 (23), 946 (10), 884 (36), 711 (13), 684 (11), 566 (11), 337 (42), 308 (23), 213 (12).

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3135 w, 2986 m, 2909 m, 2865 m, 2792 m, 2731 m, 2686 m, 2607 m, 1741 vs, 1564 m, 1480 w, 1454 m, 1393 s, 1380 s, 1330 s, 1249 w, 1217 s, 1189 s, 1105 s, 1031 s, 941 s, 880 m, 786 w, 710 w, 684 w, 564 w.

Elementaranalyse: Berechnet (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), gefunden/%: C 38.5, 37.1; H 5.2, 4.9; N 35.9, 34.7.

### 6.2. 2,2-Dinitro-2-(1*H*-tetrazol-5-yl)-essigsäureethylester (**2**)

Nach <sup>[6]</sup> wurde 1*H*-Tetrazol-5-yl-essigsäureethylester (**1**, 2.99 g, 19.1 mmol) in Schwefelsäure (konz., 15 mL, 0.28 mol) auf dem Eisbad gelöst. Bei einer Temperatur von 15 °C wurde Salpetersäure (100 %ig, 2 mL, 48 mmol) binnen fünf Minuten zugegeben. Das Eisbad wurde entfernt und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur für zwei Stunden gerührt. Die Lösung wurde sehr langsam unter Kühlung mit einer Eis-Salz-Kältemischung auf Eis (14 mL) gegossen, wobei eine Temperatur von 5 °C nicht überschritten wurde. Es zeigte sich die Bildung eines farblosen Feststoffes, welcher zügig über einen Glasfiltertiegel abfiltriert und in einem Exsikkator über Blaugel getrocknet wurde. Die Mutterlauge wurde für 24 Stunden bei -32 °C gelagert, der dabei gebildete Feststoff wurde bei Raumtemperatur über einen Glasfiltertiegel abfiltriert und nach Waschen mit Mutterlauge und Eiswasser (5 mL) in einem Exsikkator über Blaugel getrocknet.

Es wurden 4.21 g (90 %) **2** als farbloser Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.86 (s, 1 H; NH), 4.64 (q, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7 Hz, 2 H; OCH<sub>2</sub>), 1.38 (t, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7 Hz, 3 H; CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 156.0 (Tetrazol), 67.1 (CH<sub>2</sub>), 13.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -26 (NO<sub>2</sub>), -36 (Tetrazol) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3008 (30), 2981 (37), 2944 (53), 1769 (34), 1607 (39), 1464 (96), 1379 (25), 1359 (35), 1316 (30), 1245 (25), 1222 (41), 1163 (57), 1100 (34), 1035 (39),

967 (51), 941 (52), 851 (59), 817 (44), 801 (33), 682 (23), 419 (54), 402 (67), 376 (50), 351 (100), 319 (42), 280 (41), 215 (34).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3065 w, 2992 w, 2903 m, 2782 m, 2699 m, 2615 m, 1769 vs, 1589 vs, 1516 w, 1464 w, 1446 m, 1378 m, 1351 m, 1312 m, 1298 m, 1241 s, 1220 s, 1099 w, 1045 m, 1032 m, 990 m, 969 w, 890 w, 836 m, 816 m, 798 m, 777 w, 746 w, 679 m, 652 w, 634 w.

### 6.3. 5-Dinitromethylen-4,5-dihydro-1H-tetrazol (DNMTH<sub>2</sub>)

Verbindung **2** (5.7 g, 23 mmol) wurde in eisgekühltem Wasser (100 mL) mit Natriumhydroxid (1.9 g, 48 mmol) versetzt. Die gelbe Lösung wurde auf ein Volumen von etwa 50 mL konzentriert und mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis  $\text{pH} = 1$  erreicht war. Einengen der Lösung erbrachte einen farblosen Feststoff, welcher mehrmals mit Aceton eluiert wurde. Einengen des Eluats erbrachte 3.8 g (96 %) DNMTH<sub>2</sub> als farblosen kristallinen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta = 11.09$  (s; NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta = 149.2$  (Tetrazol), 121.5 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta = -24$  (NO<sub>2</sub>),  $-39/-63$  (Tetrazol) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1591 (47), 1573 (100), 1403 (76), 1333 (54), 1255 (10), 1186 (85), 1045 (8), 999 (45), 832 (12), 429 (19), 375 (17).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3150 s, 1578 s, 1515 vs, 1460 m, 1402 w, 1328 m, 1185 s, 1071 w, 1044 m, 994 m, 832 m, 779 w, 751 m, 710 m.

### 6.4. Triaminoguanidiniumchlorid

Nach <sup>[34]</sup> wurde Guanidiniumchlorid (19.1 g, 0.2 mol) in einem 250 mL-Rundkolben in 1,4-Dioxan (100 mL) suspendiert und nach Zugabe von Hydrazinhydrat (100 %, 34 mL, 0.7 mol) zwei Stunden unter Rückfluss auf 100 °C erhitzt.

Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde der gebildete Feststoff abfiltriert und aus einer Wasser-Ethanol-Lösung (1:1, 200 mL) umkristallisiert. Nach Trocknen über Zellstoff wurden 20.9 g (75 %) **1** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.49$  (s, 1 H; NH), 3.32 (s, 2 H; NH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta = 159.6$  ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta = -271$  (NH),  $-337$  (NH<sub>2</sub>) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3320 (46), 3238 (86), 1681 (65), 1438 (20), 1327 (76), 1187 (27), 1138 (78), 880 (100), 704 (24), 639 (55), 398 (67), 340 (28), 251 (28).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3318 s, 3192 vs, 2746 w, 1678 s, 1615 m, 1323 m, 1129 m, 952 s, 741 w, 602 m.

Elementaranalyse: Berechnet (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), gefunden/%: C 8.5, 8.4; H 6.5, 6.0; N 59.8, 58.6.

$F_p = 232.9-233.2$  °C

### 6.5. Salze von DNMTH<sub>2</sub>

Salze von DNMTH<sub>2</sub> können auf drei verschiedene Arten dargestellt werden:

a) Umsetzung von **2** mit Base (**3-5**, **8**, **9**): Zu einer gesättigten Lösung von **2** in Methanol wurde das Kation als Hydroxid bzw. Ammoniak in gesättigter wässriger Lösung gegeben. Sich bildender Niederschlag wurde abfiltriert und aus Methanol oder einem Methanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Nach Einengen des Filtrats erhaltener Feststoff wurde aus Methanol umkristallisiert um zusätzliches Produkt zu isolieren.

b) Umsetzung von DNMTH<sub>2</sub> mit Base (**6**, **7**, **10-15**): Zu einer gesättigten Lösung der Base in Methanol oder Wasser wurde DNMTH<sub>2</sub> in Methanol zugegeben. Alternativ kann auch eine wässrige Lösung von **3** oder **4** über einen saueren Ionenaustauscher zugegeben werden. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert.

c) Metathese an **3** oder **4** (**12** und **14**): Zu einer gesättigten Lösung des Salzes **3** bzw. **4** in Wasser wurde eine gesättigte Lösung der Base als Chlorid bzw. Iodid in Methanol gegeben. Sich bildender Niederschlag wird abfiltriert und mehrfach aus Methanol umkristallisiert.

#### 6.5.1. Natrium-5-dinitromethyl-1H-tetrazolat-Trihydrat (**3**)

83 %, gelbe kristalline Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.35$  (br;  $\text{H}_2\text{O}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 148.8$  (Tetrazol), 121.3 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ) ppm.

$^{14}\text{N-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = -24$  ( $\text{NO}_2$ ),  $-270$  (NH) ppm.

Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1572 (49), 1492 (10), 1417 (69), 1350 (88), 1226 (40), 1186 (19), 1137 (63), 1090 (13), 1011 (77), 837 (100), 758 (10), 481 (28), 455 (20), 423 (30).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3199 w, 1572 m, 1482 m, 1412 w, 1375 m, 1350 m, 1248 s, 1222 s, 1147 s, 1088 w, 1072 m, 1005 s, 834 s, 746 vs, 699 s.

#### 6.5.2. Dinatrium-5-dinitromethyltetrazolat-Dihydrat (**4**)

89 %, gelbe kristalline Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.35$  (br;  $\text{H}_2\text{O}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 148.8$  (Tetrazol), 121.3 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ) ppm.

$^{14}\text{N-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = -24$  ( $\text{NO}_2$ ) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1549 (64), 1502 (34), 1433 (11), 1372 (100), 1360 (41), 1348 (35), 1338 (42), 1276 (76), 1226 (59), 1202 (14), 1149 (23), 1117 (16), 1022 (13), 1002 (64), 835 (57), 778 (24), 742 (6), 471 (20), 429 (27), 371 (20), 304 (13), 235 (13).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3542 s, 3432 s, 3345 s, 3271 s, 3118 s, 2360 w, 1647 w, 1613 w, 1529 m ( $\nu_{\text{str}} \text{NO}_2$ ), 1486 m, 1460 m, 1433 m, 1369 m, 1337 w, 1267 s, 1211 s, 1146 s, 1130s, 1110 s, 1058 s, 1018 m, 1000 m, 827 m, 741 m, 668 w.

Elementaranalyse: Berechnet ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6$ ), gefunden/%: C 9.5, 9.4; H 1.6, 2.9; N 33.1, 32.0.

#### 6.5.3. Strontiumbis(5-dinitromethyl-1H-tetrazolat) (**5**)

90 %, schwach gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.39$  (s; NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 143.2$  (Tetrazol) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1534 (100), 1586 (17), 1431 (16), 1375 (81), 1351 (46), 1333 (50), 1252 (40), 1206 (42), 1183 (58), 1141 (57), 1064 (10), 1005 (71), 835 (65), 783 (16), 480 (22), 438 (17), 397 (11), 354 (14), 306 (8), 236 (13).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3452 m, 3327 m, 3156 s, 2820 m, 2685 s, 2572 m, 1650 w, 1524 s, 1468 m, 1452 m, 1444 m, 1416 m, 1367 m, 1332 w, 1252 vs, 1202 s, 1144 s, 1084 m, 1049 m, 1012 s, 1003 s, 936 m, 903 m, 830 w, 748 w, 662 m.

#### 6.5.4. Strontium-5-dinitromethyltetrazolat (**6**)

91 %, gelber Feststoff.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1531 (32), 1427 (21), 1404 (68), 1385 (41), 1344 (20), 1257 (15), 1222 (44), 1211 (28), 1155 (18), 1140 (24), 1124 (35), 1052 (7), 1025 (59), 1019 (58), 831 (100), 791 (8), 759 (7), 737 (8), 490 (34), 463 (27), 447 (16), 431 (41), 281 (15).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3380 s, 2360 w, 1633 m, 1538 s, 1453 s, 1215 s, 1126 vs, 1019 s, 854 w.

#### 6.5.5. Ammonium-5-dinitromethyl-1H-tetrazolat (**7**)

99 %, farbloser Feststoff.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1591 (45), 1573 (62), 1522 (27), 1403 (60), 1362 (32), 1352 (35), 1333 (100), 1249 (20), 1186 (98), 1144 (16), 1116 (9), 1047 (10), 999 (84), 837 (27), 779 (10).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3192 s, 3076 s, 1773 m, 1682 w, 1582 vs, 1519 m, 1426 m, 1328 m, 1177 vs, 1072 w, 1039 s, 995 s, 834 m, 800 m, 779 w, 752 m, 710 w, 578 w.

**6.5.6. Diammonium-5-dinitromethyltetrazolat (8)**

75 %, gelber kristalliner Feststoff.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 153.5$  (Tetrazol),  $126.2$  ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ) ppm.

$^{14}\text{N-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = -22$  ( $\text{NO}_2$ ),  $-359$  ( $\text{NH}_4^+$ ) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1522 (100), 1431 (16), 1350 (69), 1321 (41), 1252 (21), 1209 (40), 1182 (42), 1148 (30), 1135 (35), 1127 (38), 1053 (12), 1020 (68), 1000 (42), 975 (8), 836 (29), 821 (78), 778 (11), 756 (8), 735 (6), 477 (21), 419 (19), 267 (11).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3213 vs, 2997 vs, 2883 vs, 2361 w, 2341 w, 1623 w, 1605 w, 1590 w, 1525 w, 1398 m, 1361 m, 1215 w, 1188 w, 1146 vw, 1087 m, 1044 m, 1020 m, 844 vw, 820 w, 800 w, 747 w, 611 w.

**6.5.7. Dihydrasinium-5-dinitromethyltetrazolat (9)**

75 %, gelber stark hygroskopischer Feststoff.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 149.4$  (Tetrazol) ppm.

$^{14}\text{N-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = -24$  ( $\text{NO}_2$ ),  $-359$  ( $\text{H}_2\text{NNH}_3^+$ ) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1536 (67), 1479 (12), 1366 (52), 1351 (92), 1250 (28), 1197 (100), 1148 (36), 1111 (13), 1084 (25), 1005 (62), 970 (13), 949 (9), 832 (49), 776 (7), 474 (14), 429 (15), 362 (12), 237 (9).

Elementaranalyse: Berechnet ( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_4$ ), gefunden/%: C 16.4, 15.2; H 4.1, 3.2; N 57.5, 53.0.

**6.5.8. Guanidinium-5-dinitromethyl-1H-tetrazolat (10)**

78 %, gelber hygroskopischer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.39$  (s, 1 H; NH),  $6.90$  (s, 6 H;  $\text{NH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 157.9$  ( $\text{C}^+$ ),  $148.8$  (Tetrazol) ppm.

$^{14}\text{N-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = -24$  ( $\text{NO}_2$ ),  $-359$  ( $\text{NH}_3^+$ ) ppm.

Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1591 (39), 1573 (63), 1534 (6), 1477 (5), 1403 (58), 1333 (100), 1258 (17), 1186 (83), 1143 (7), 1046 (6), 1013 (14), 999 (61), 831 (17), 781 (5), 483 (9), 428 (21), 375 (17), 290 (5).

**6.5.9. Aminoguanidinium-5-dinitromethyl-1H-tetrazolat (11) und 2-(1-Methylethyliden)-****hydrazincarboximid-amidinium-5-dinitromethyl-1H-tetrazolat (11a)**

**11**: 68 %, gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.59$  (s, 1 H; NH),  $7.25$  (s, 2 H;  $\text{NH}_2$ ),  $6.77$  (s, 2 H;  $\text{NH}_2$ ),  $4.64$  (s, 2 H;  $\text{NH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 158.9$  ( $\text{C}^+$ ),  $149.4$  (Tetrazol),  $121.4$  ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ) ppm.

Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3279 (4), 1672 (4), 1541 (92), 1494 (6), 1462 (10), 1435 (7), 1378 (23), 1348 (39), 1334 (31), 1253 (100), 1219 (53), 1207 (36), 1135 (80), 1042 (27), 1016 (17), 997 (35), 963 (20), 823 (35), 772 (12), 729 (9), 683 (3), 615 (5), 517 (7), 480 (13), 456 (8), 424 (14), 388 (30), 346 (6), 274 (8), 214 (13).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3399 s, 3350 s, 3328 vs, 3227 vs, 3174 vs, 1660 s, 1610 w, 1570 w, 1547 m, 1527 m, 1486 w, 1370 m, 1356 m, 1258 m, 1224 m, 1201 m, 1126 s, 1091 m, 1039 m, 963 m, 821 m, 772 w, 725 m, 648 w, 610 w.

Elementaranalyse: Berechnet ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_4$ ), gefunden/%: C 14.5, 13.6; H 3.3, 2.9; N 56.4, 54.5.

**11a**: Diffusion einer wässrigen gesättigten Lösung von **11** in Aceton erbrachte **11a** als gelben kristallinen Feststoff.

**6.5.10. Di(guanidinium)-5-dinitromethyltetrazolat (12)**

63 %, schwachgelber hygroskopischer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.90$  (s, 2 H;  $\text{NH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 157.9$  ( $\text{C}^+$ ),  $148.9$  (Tetrazol),  $120.9$  ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ) ppm.

Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 1572 (32), 1381 (23), 1363 (100), 1238 (12), 1198 (17), 1160 (8), 1129 (30), 1075 (5), 1022 (44), 1013 (33), 828 (53), 778 (7), 750 (6), 704 (5), 525 (10), 477 (24), 440 (8), 426 (14), 416 (8), 347 (4), 281 (14), 211 (8).

#### 6.5.11. *N,N'*-Diaminoguanidinium-5-dinitromethyl-1H-tetrazolat (**13**)

57 %, schwachgelber hygroskopischer Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.59 (s, 2 H; NH), 7.16 (s, 2 H; CNH<sub>2</sub>), 4.66 (s, 2 H; NNH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 161.3 (Tetrazol), 159.7 (C<sup>+</sup>) ppm.

Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3282 (14), 3200 (13), 1526 (34), 1497 (17), 1436 (36), 1367 (82), 1268 (18), 1227 (19), 1208 (32), 1142 (42), 1018 (89), 926 (11), 836 (100), 797 (8), 749 (9), 477 (40), 425 (19), 272 (12).

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3394 m, 3276 vs, 3252 vs, 1658 s, 1621 m, 1583 m, 1538 m, 1419 w, 1389 w, 1342 w, 1244 w, 1202 w, 1131 w, 1002 m, 958 m, 830 w, 749 w, 678 w, 652 w.

#### 6.5.12. Triaminoguanidinium-5-dinitromethyl-1H-tetrazolat (**14**)

92 %, gelber kristalliner Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.62 (br, 1 H; Tetrazol-NH), 4.19 (br, 9 H; TAG-NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 149.4 (Tetrazol) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -24 (NO<sub>2</sub>), -359 (NH) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3321 (12), 3237 (26), 2316 (5), 1681 (20), 1587 (33), 1544 (30), 1489 (22), 1379 (92), 1349 (51), 1274 (32), 1237 (58), 1158 (28), 1137 (48), 111 (78), 1024 (30), 1000 (47), 879 (30), 828 (100), 777 (21), 746 (16), 706 (15), 638 (21), 515 (12), 474 (34), 446 (28), 419 (24), 400 (26), 352 (18), 278 (20), 214 (19).

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3543 m, 3431 m, 3338 m, 3316 s, 3265 s, 3171 s, 2708 m, 1693 m, 1650 m, 1614 m, 1573 w, 1532 m, 1487 m, 1434 m, 1404 w, 1370 w, 1339 w, 1269 m, 1192 m, 1105 vs, 1059 vs, 1018 s, 994 s, 825 m, 775 w, 742 m, 609 m.

DSC (5 °C/min, 25–300 °C): Zersetzung oberhalb 100 °C ohne Schmelzen.

#### 6.5.13. Nitroguanidinium-5-dinitromethyl-1H-tetrazolat (**15**)

71 %, schwachgelber Feststoff.

Raman (200 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3233 (13), 1591 (45), 1573 (69), 1548 (33), 1507 (35), 1423 (26), 1403 (65), 1371 (40), 1333 (100), 1277 (43), 1226 (27), 1186 (90), 1151 (64), 1068 (32), 999 (69), 949 (60), 834 (29), 791 (32), 637 (34), 469 (47), 442 (54), 374 (36), 303 (35).

Elementaranalyse: Berechnet (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub>), gefunden (%): C 13.0, 11.0; H 2.2, 3.7; N 50.4, 47.8.

#### 6.5.14. Uronium-5-dinitromethyl-1H-tetrazolat (**16**)

98 %, gelbe kristalline Nadeln.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.25 (br; Uronium-NH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 161.5 (C<sup>+</sup>), 149.4 (Tetrazol), 121.3 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -24 (NO<sub>2</sub>), -310 (NH) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3263 (4), 1563 (25), 1531 (18), 1504 (23), 1430 (8), 1349 (100), 1290 (12), 1250 (25), 1214 (67), 1164 (19), 1063 (10), 1031 (22), 1014 (44), 1006 (63), 828 (45), 780 (11), 744 (4), 584 (4), 526 (12), 481 (8), 445 (9), 418 (24), 356 (10), 287 (10), 225 (11).

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3469 w, 3413 m, 3339 m, 3295 m, 3204 m, 2361 w, 1692 m, 1645 m, 1533 m, 1477 m, 1422 m, 1359 m, 1249 m, 1202 s, 1139 s, 1110 s, 1046 s, 1016 s, 1000 s, 915 s, 826 s, 776 s, 745 vs, 689 m.

DSC (5 °C/min, 25–300 °C): Schmelzpunkt 137 °C, Zersetzung oberhalb 151 °C und 174 °C.

### 6.6. 2-(1-Methyl-1H- und 2-(2-Methyl-2H-tetrazol-5-yl)essigsäureethylester (17)

Nach <sup>[17]</sup> wurde zu einer Lösung von **1** (3.15 g, 20 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (10 mL) und Triethylamin (12.5 mL) Iodmethan (1.5 mL, 26 mmol) gegeben und die Reaktionslösung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die orange Lösung wurde eingeeengt, der Rückstand in Wasser (50 mL) aufgenommen und mit Ethylacetat (3×50 mL) extrahiert. Das organische Extrakt wurde mit Wasser (2×50 mL) und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (2×50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das organische Extrakt eingeeengt. Es wurden 0.64 g (19 %) **17a** als farblose Kristalle und 0.42 g (12 %) **17b** als leicht bräunliche Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.32 (s, 3 H; NCH<sub>3</sub> **17a**), 4.20 (q, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.12 Hz, 2 H; OCH<sub>2</sub>), 4.18 (q, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.13 Hz, 2 H; OCH<sub>2</sub>), 4.05 (s, 2 H; CH<sub>2</sub>CO **17a**), 4.01 (s, 2 H; CH<sub>2</sub>CO **17b**), 3.93 (s, 3 H; NCH<sub>3</sub> **17b**), 1.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.12 Hz, 3 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.13 Hz, 3 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 168.3 (CO **17b**), 166.4 (CO **17a**), 160.0 (C<sub>Tetrazol</sub> **17b**), 149.3 (C<sub>Tetrazol</sub> **17a**), 62.3 (OCH<sub>2</sub> **17a**), 61.6 (OCH<sub>2</sub> **17b**), 39.4 (NCH<sub>3</sub> **17b**), 34.0 (NCH<sub>3</sub> **17a**), 31.8 (CH<sub>2</sub>C<sub>Tetrazol</sub> **17b**), 29.7 (CH<sub>2</sub>C<sub>Tetrazol</sub> **17a**), 14.1 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **17a**), 14.0 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **17b**) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3034 (28), 2969 (100), 2929 (79), 2879 (24), 1727 (19), 1538 (32), 1451 (22), 1415 (19), 1338 (15), 1285 (37), 1181 (27), 1101 (16), 1050 (9), 938 (8), 882 (36), 797 (7), 738 (46), 667 (24), 330 (35).

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3435 w, 2969 m, 2929 w, 2359 w, 2341 w, 1722 vs, 1686 w, 1538 w, 1475 m, 1450 w, 1401 m, 1374 m, 1342 s, 1286 w, 1265 w, 1196 s, 1181 s, 1116 w, 1099 w, 1050 w, 1019 s, 988 w, 939 w, 880 w, 798 w, 736 w, 718 w, 678 w, 668 w, 576 w.

### 6.7. 2-(1-Ethyl-1H- und 2-(2-Ethyl-2H-tetrazol-5-yl)essigsäureethylester (18)

Zu einer Lösung von **1** (3.20 g, 21 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (10 mL) und Triethylamin (12.5 mL) wurde Bromethan (2.0 mL, 27 mmol) gegeben und die Reaktionslösung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die Lösung wurde eingeeengt, der Rückstand in Wasser (50 mL) aufgenommen und mit Ethylacetat (3×50 mL) extrahiert. Das organische Extrakt wurde mit Wasser (2×50 mL) und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (2×50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das organische Extrakt eingeeengt. Es wurden 3.11 g eines Gemischs der Isomere **18a** und **18b** (insg. 82 %, a:b = 1:2.25 nach <sup>1</sup>H-NMR) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.63 (q, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.4 Hz, 2 H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18b**), 4.34 (q, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.43 Hz, 2 H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18a**), 4.20 (q, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.1 Hz, 2 H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18a**), 4.19 (q, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.2 Hz, 2 H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18b**), 4.01 (s, 2 H; CH<sub>2</sub>C<sub>Tetrazol</sub> **18a**), 3.94 (s, 2 H; CH<sub>2</sub>C<sub>Tetrazol</sub> **18b**), 1.62 (t, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.4 Hz, 3 H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18b**), 1.58 (t, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.4 Hz, 3 H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18a**), 1.27 (t, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.1 Hz, 3 H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18a**), 1.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.2 Hz, 3 H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18b**) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 168.3 (CO **18b**), 160.0 (C<sub>Tetrazol</sub> **18b**), 148.5 (C<sub>Tetrazol</sub> **18a**), 62.3 (OCH<sub>2</sub> **18a**), 61.5 (OCH<sub>2</sub> **18b**), 48.3 (NCH<sub>2</sub> **18b**), 42.9 (NCH<sub>2</sub> **18a**), 31.8 (CH<sub>2</sub>C<sub>Tetrazol</sub> **18b**), 29.7 (CH<sub>2</sub>C<sub>Tetrazol</sub> **18a**), 14.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18a**), 14.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18b**), 14.0 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **18a** und **18b**) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2974 (66), 2945 (100), 1738 (12), 1503 (13), 1448 (25), 1263 (10), 1098 (15), 1034 (26), 975 (8), 878 (12), 654 (12), 334 (10).

### 6.8. 2-(1-(2-Hydroxyethyl)-1H- und 2-(2-(2-Hydroxyethyl)-2H-tetrazol-5-yl)essigsäureethylester (19)

Zu einer Lösung von **1** (3.26 g, 21 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (10 mL) und Triethylamin (12.5 mL) wurde 2-Chlorethanol (1.7 mL, 27 mmol) gegeben und die Reaktionslösung unter Rückfluß für fünf Stunden bei 120 °C erhitzt.

Die Lösung wurde eingeeengt, der Rückstand in Wasser (50 mL) aufgenommen und mit Ethylacetat (3×50 mL) extrahiert. Das organische Extrakt wurde mit Wasser (2×50 mL) und

gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (2×50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das organische Extrakt eingengt. Es wurden 1.43 g eines Gemischs der Isomere **19a** und **19b** (insg. 32 %, a:b = 1:2.4 nach  $^1\text{H-NMR}$ ) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.72 (m, 2 H;  $\text{HOCH}_2$  **19b**), 4.47 (m, 2 H;  $\text{HOCH}_2$  **19a**), 4.21 (q,  $^3J_{\text{CH}} = 7.2$  Hz, 2 H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  **19a**), 4.18 (q,  $^3J_{\text{CH}} = 7.2$  Hz, 2 H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  **19b**), 4.13 (m, 2 H;  $\text{NCH}_2$  **19a**), 4.12 (s, 2 H;  $\text{CH}_2\text{C}_{\text{Tetrazol}}$  **19a**), 4.04 (m, 2 H;  $\text{NCH}_2$  **19b**), 3.95 (s, 2 H;  $\text{CH}_2\text{C}_{\text{Tetrazol}}$  **19b**), 1.27 (t,  $^3J_{\text{CH}} = 7.2$  Hz, 3 H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  **19a**), 1.25 (t,  $^3J_{\text{CH}} = 7.2$  Hz, 3 H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  **19b**) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 168.6 (CO **19b**), 167.0 (CO **19a**), 160.1 ( $\text{C}_{\text{Tetrazol}}$  **19b**), 150.3 ( $\text{C}_{\text{Tetrazol}}$  **19a**), 62.3 ( $\text{OCH}_2$  **19a**), 61.8 ( $\text{OCH}_2$  **19b**), 60.8 ( $\text{HOCH}_2$  **19a**), 60.2 ( $\text{HOCH}_2$  **19b**), 55.5 ( $\text{NCH}_2$ , **19b**), 50.2 ( $\text{NCH}_2$  **19a**), 48.3 ( $\text{NCH}_2$  **19b**), 42.9 ( $\text{NCH}_2$  **19a**), 31.7 ( $\text{CH}_2\text{C}_{\text{Tetrazol}}$  **19b**), 29.7 ( $\text{CH}_2\text{C}_{\text{Tetrazol}}$  **19a**), 14.0 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  **19a** und **19b**) ppm.

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3394 m, 2983 m, 2943 m, 1733 vs, 1661 m, 1503 w, 1466 m, 1444 m, 1397 m, 1370 m, 1330 m, 1255 m, 1194 s, 1164 m, 1070 m, 1025 s, 958 w, 870 w, 816 w, 788 w, 741 w, 654 w, 578 w.

### 6.9. 2-(1H-Tetrazol-1-yl)essigsäure-iso-propylester (20)

Nach <sup>[31]</sup> wurde eine Lösung von Glycin-iso-propylester-Hydrochlorid (15.3 g, 0.10 mol) und Natriumazid (8.9 g, 0.14 mol) in Triethylorthoformiat (29 mL, 0.18 mol) und Eisessig (50 mL) unter Rückfluß über fünf Stunden bei 80 °C erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH = 1) und dann mit einem Überschuß gesättigter wässriger Natriumcarbonat-Lösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtbar war. Die erhaltene braune Lösung wurde mit Ethylacetat (3×50 mL) extrahiert. Das Extrakt wurde nach Trocknen über Magnesiumsulfat bis zur Trockne eingengt und erbrachte 11.2 g (66 %) **20** als braunen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ ):  $\delta$  = 9.40 (s, 1 H;  $\text{CH}_{\text{Tetrazol}}$ ), 5.51 (s, 2 H;  $\text{NCH}_2$ ), 4.99 (sept, 1 H,  $^3J_{\text{CH}} = 6.27$  Hz; CH), 1.23 (d, 6 H,  $^3J_{\text{CH}} = 6.27$  Hz;  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ ):  $\delta$  = 166.1 (CO), 145.0 ( $\text{C}_{\text{Tetrazol}}$ ), 69.9 ( $\text{CMe}_2$ ), 48.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

Raman (200 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3121 (37), 2999 (79), 2959 (98), 2944 (100), 2741 (19), 1733 (45), 1449 (54), 1432 (54), 1417 (48), 1346 (49), 1300 (57), 1258 (37), 1183 (65), 1149 (42), 1111 (46), 1036 (60), 950 (35), 905 (45), 844 (67), 695 (32), 659 (31), 424 (36), 280 (58).

IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3118 m, 2999 m, 2986 m, 2959 w, 1731 vs, 1486 m, 1460 w, 1432 w, 1416 w, 1376 s, 1345 w, 1298 m, 1257 m, 1231 s, 1180 s, 1148 m, 1100 s, 1035 m, 974 m, 956 m, 904 m, 841 m, 774 m, 721 w, 693 w, 658 m, 584 w.

### 6.10. 2-(1H-Tetrazol-1-yl)essigsäureethylester (21)

Nach <sup>[31]</sup> wurde eine Lösung von Glycinethylester-Hydrochlorid (14.0 g, 0.10 mol) und Natriumazid (8.9 g, 0.14 mol) in Triethylorthoformiat (29 mL, 0.18 mol) und Eisessig (50 mL) unter Rückfluß über fünf Stunden bei 80 °C erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH = 1) und dann mit einem Überschuß gesättigter wässriger Natriumcarbonat-Lösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtbar war. Die erhaltene braune Lösung wurde mit Ethylacetat (3×50 mL) extrahiert. Das Extrakt wurde nach Trocknen über Magnesiumsulfat bis zur Trockne eingengt und erbrachte 11.8 g (75 %) **21** als farblosen kristallinen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.81 (s, 1 H;  $\text{CH}_{\text{Tetrazol}}$ ), 5.24 (s, 2 H;  $\text{NCH}_2$ ), 4.28 (q, 2 H,  $^3J_{\text{CH}} = 7.20$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 1.30 (t, 3 H,  $^3J_{\text{CH}} = 7.20$  Hz;  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.2 (CO), 143.6 ( $\text{C}_{\text{Tetrazol}}$ ), 63.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 48.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.  
IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3483 w, 3140 w, 1301 w, 1257 m, 1215 s, 1174 s, 1099 s, 1016 s, 968 w, 952 w, 874 w, 780 w, 768 w, 720 w, 697 w, 656 w.

**6.11. 2-(5-Methyl-1H-tetrazol-1-yl)essigsäureethylester (22)**

Nach <sup>[31]</sup> wurde eine Lösung von Glycin-*iso*-propylester-Hydrochlorid (15.3 g, 0.10 mol) und Natriumazid (8.9 g, 0.14 mol) in Triethylorthoacetat (32 mL, 0.18 mol) und Eisessig (50 mL) unter Rückfluß über fünf Stunden bei 80 °C erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH = 1) und dann mit einem Überschuß gesättigter wässriger Natriumcarbonat-Lösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtbar war. Die erhaltene braune Lösung wurde mit Ethylacetat (3×50 mL) extrahiert. Das Extrakt wurde nach Trocknen über Magnesiumsulfat bis zur Trockne eingeengt und erbrachte 9.88 g (58 %) **22** als braunen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.24 (s, 2 H; NCH<sub>2</sub>), 4.27 (q, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.16 Hz; OCH<sub>2</sub>), 2.54 (s, 3 H; C<sub>Tetrazol</sub>CH<sub>3</sub>), 1.28 (t, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.16 Hz; CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.0 (CO), 152.6 (C<sub>Tetrazol</sub>), 62.9 (OCH<sub>2</sub>), 47.8 (NCH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.8 (C<sub>Tetrazol</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

Raman (200 mW): ν (cm<sup>-1</sup>) = 2998 (60), 2955 (100), 1746 (22), 1532 (38), 1453 (27), 1358 (17), 1311 (34), 1261 (29), 1097 (23), 876 (39), 721 (23), 669 (31), 337 (41).

IR: ν (cm<sup>-1</sup>) = 3473 w, 3306 w, 2998 m, 2914 w, 1741 vs, 1703 w, 1661 w, 1530 m, 1475 w, 1449 w, 1424 w, 1402 w, 1378 m, 1359 w, 1312 w, 1256 m, 1212 s, 1127 w, 1096 w, 1014 m, 1001 m, 954 w, 936 w, 875 w, 815 w, 785 w, 718 w, 679 w, 669 w.

**6.12. 2-(1H-Tetrazol-1-yl)essigsäure (23)**

Nach <sup>[32]</sup> wurde Glycin (7.5 g, 0.10 mol) mit Natriumazid (7.8 g, 0.12 mol) in Triethylorthoformiat (18 mL, 0.10 mol) und Essigsäure (50 mL) über zwei Stunden bei 80 °C unter Rückfluß erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH = 1) und eingeengt. Der Rückstand wurde mit Ethylacetat (5×50 mL) extrahiert. Das Extrakt wurde nach Trocknen über Magnesiumsulfat bis zur Trockne eingeengt und erbrachte 1.93 g (15 %) **23** als braunen kristallinen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 9.25 (s, 1 H; C<sub>Tetrazol</sub>H), 5.43 (s, 2 H; NCH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 170.1 (CO), 145.3 (C<sub>Tetrazol</sub>), 49.4 (NCH<sub>2</sub>) ppm.

IR: ν (cm<sup>-1</sup>) = 3140 s, 3004 s, 2962 s, 2614 m, 1712 vs, 1489 w, 1379 m, 1220 vs, 1176 s, 1100 s, 1049 vw, 1016 m, 986 w, 877 m, 798 m, 720 vw, 697 vw, 667 m.

**6.13. 2-(5-Methyl-1H-tetrazol-1-yl)essigsäure (24)**

Nach <sup>[32]</sup> wurde Glycin (7.5 g, 0.10 mol) mit Natriumazid (7.8 g, 0.12 mol) in Triethylorthoacetat (25 mL, 0.14 mol) und Essigsäure (50 mL) über zwei Stunden bei 80 °C unter Rückfluß erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH = 1) und eingeengt. Der Rückstand wurde in Wasser (30 mL) aufgenommen und zwölf Stunden bei 4 °C gelagert. Es bildete sich ein Feststoff in Gestalt farbloser Plättchen. Der Feststoff wurde abfiltriert. Einengen des Filtrates auf das halbe Volumen erbrachte weiteren Feststoff. Es wurden 9.33 g (66 %) **24** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 5.19 (s, 2 H; NCH<sub>2</sub>), 2.41 (s, 3 H; CCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 169.8 (CO), 154.5 (C<sub>Tetrazol</sub>), 48.3 (NCH<sub>2</sub>), 7.7 (C<sub>Tetrazol</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

Raman (200 mW): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3071 (12), 3003 (50), 2964 (82), 2825 (12), 1714 (28), 1544 (61), 1493 (18), 1425 (24), 1324 (100), 1267 (24), 1121 (14), 1094 (13), 1024 (11), 894 (49), 812 (41), 706 (64), 680 (24), 650 (14), 460 (23), 402 (25), 339 (24), 265 (23).

IR: ν (cm<sup>-1</sup>) = 3422 w, 3002 m, 2963 m, 2809 m, 2725 m, 2594 m, 2522 m, 2441 m, 2361 m, 1939 w, 1866 w, 1784 w, 1714 vs, 1543 m, 1486 w, 1442 m, 1415 s, 1335 w, 1322 w, 1266 w, 1211 m, 1118 m, 1092 m, 1053 w, 1025 m, 955 m, 888 w, 809 m, 705 w, 678 w, 641 w.

## 7. Literatur

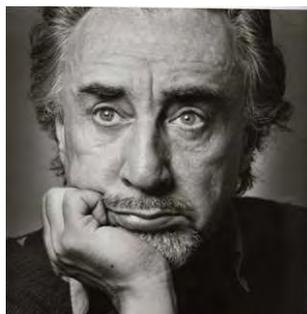
- [1] F. J. Einberg, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2021-2024.
- [2] F. J. Einberg (U.S. Dept. of the Army). US, US 3 173 921, **1965**.
- [3] Z. Zeng, H. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3819-3826.
- [4] A. N. Terpigorev, I. V. Tselinskii, A. V. Makarevich, A. A. Mel'nikov, *Zh. Org. Khim.* **1987**, *23*, 254-262.
- [5] E. A. Goiko, N. V. Grigor'eva, N. V. Margolis, A. A. Mel'nikov, T. K. Strochkina, I. V. Tselinskii, *Zh. Strukt. Khim.* **1980**, *21*, 177-180.
- [6] E. M. Goh, J. S. Kim, J. R. Cho, in *39th Int. Annu. Conf. ICT*, **2008**, p41/41-p41/49.
- [7] C. H. Lim, S. Hong, K.-H. Chung, J. S. Kim, J. R. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, 1415-1417.
- [8] A. R. Katritzky, G. L. Sommen, A. V. Gromova, R. M. Witek, P. J. Steel, R. Damavarapu, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41*, 111-118.
- [9] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [10] M. Sucasca, *EXPL05 Program*, Zagreb, HR, 2005.
- [11] P. W. Cooper, *Explosive Engineering*, Wiley-VCH, **1976**.
- [12] K.-H. Chung, in *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium*, **2007**, Miami, US, 15.-18.oct,
- [13] L. E. Fried, K. R. Glaesemann, W. M. Howard, P. C. Souers, *CHEETAH 4.0 User's Manual*, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 2004.
- [14] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [15] EG A.14: Prüfverfahren nach Anhang I Teil A.14 der Richtlinie 92/69/EWG der Kommission vom 31. Juli 1992 zur Siebzehnten Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt (ABl. EG Nr. L 383 A S.1 (S.87)), **1992**.
- [16] J. Köhler, A. Homburg, R. Meyer, *Explosivstoffe*, 10 Aufl., Wiley-VCH, **2008**.
- [17] H. Kanno, H. Yamaguchi, Y. Ichikawa, S. Isoda, *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, *39*, 1099-1105.
- [18] N. Fischer, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität (München), **2008**.
- [19] G. I. Koldobskii, D. S. Soldatenko, E. S. Gerasimova, N. R. Khokhryakova, M. B. Shcherbinin, V. P. Lebedev, V. A. Ostrovskii, *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, *33*, 1771-1783.
- [20] C. H. Mirò-Sabatè, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität (München), **2008**.
- [21] J. J. Weigand, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität (München), **2005**.
- [22] M. D. Cullen, B.-L. Deng, T. L. Hartman, K. M. Watson, R. W. Buckheit Jr., C. Pannecouque, E. De Clercq, M. Cushman, *J Med Chem* **2007**, *50*, 4854-4867.
- [23] P. N. Gaponik, S. V. Voitekhovich, B. G. Klyaus, *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 598-600.
- [24] G. F. Holland, J. N. Pereira, *J. Med. Chem.* **1967**, *10*, 149-154.
- [25] S. V. Voitekhovich, P. N. Gaponik, A. O. Koren, *Mendeleev Commun.* **1997**, 41-42.
- [26] S. Achamlale, A. Elachqar, A. El Hallaoui, A. Alami, S. Elhajji, M. L. Roumestant, P. Viallefont, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, *140*, 103-111.
- [27] R. A. Henry, W. G. Finnegan, E. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2894-2898.
- [28] A. O. Koren, P. N. Gaponik, O. A. Ivashkevich, T. B. Kovalyova, *Mendeleev Commun.* **1995**, 10-11.
- [29] C. Stadler, J. Daub, J. Koehler, R. W. Saalfrank, V. Coropceanu, V. Schuenemann, C. Ober, A. X. Trautwein, S. F. Parker, M. Poyraz, T. Inomata, R. D. Cannon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3373-3383.
- [30] S. A. Stepanyan, L. G. Peshchanskaya, *Izv. Timiryazevsk. S-kh. Akad.* **1990**, 168-175.
- [31] D. E. Bays, R. Hayes, P. Blatcher, M. Atkinson (Glaxo Group Ltd., UK). EP Patent Application, 0 117 368 A1, **1984**.
- [32] T. Kamiya, Y. Saito (Fujisawa Pharmaceutical Co., Ltd.), DE, DE 2 147 023, **1973**.

- [33] H. T. Lee, P. M. O'Brien, J. A. Picard, J. C. F. Purchase, B. D. Roth, D. R. Sliskovic, A. D. White (Warner-Lambert Company, USA). US, US 5 366 987, **1994**.
- [34] M. D. Coburn, D. G. Ott (United States Dept. of Energy, USA), US, US 5 274 091, **1993**.

# Forensische Untersuchungen



*Manche Leute würden lieber sterben als nachdenken. Und sie tun es auch.*



Romain GARY  
(\* 8. Mai 1914, † 2. Dezember 1980)  
französisch-jüdischer Pilot, Schriftsteller,  
Regisseur, Übersetzer und Diplomat



# Forensische Untersuchungen

Das Kapitel „Forensische Untersuchungen“ widmet sich sicherheitsrelevanten Fragestellungen für den Umgang mit Explosivstoffen und potentiellen Explosivstoffen inner- und ausserhalb des chemischen Labors.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Versuche beschrieben, welche unternommen wurden, um die Eignung von Schutzbekleidung insbesondere der Hände für die Arbeit mit Explosivstoffen einzuschätzen, und erklärt, warum die bereits

existierenden DIN- und EN-Normen nicht aussagekräftig genug sind.

Der zweite Abschnitt dieses Kapitels widmet sich der Gefahr improvisierter Sprengmittel (IED, *improvised explosive device*) und stellt die Versuche vor, welche der Detektion und Identifikation von IEDs und insbesondere ihrer explosiven Komponenten dienen und eine grobe Abschätzung der von dem IED ausgehenden Gefährdung ermöglichen sollten.

## 1. Gefahren und Schutzmaßnahmen beim Umgang mit Explosivstoffen

Explosivstoffe sind, wie im Kapitel „Hintergrund“ beschrieben, oftmals empfindlich gegenüber Schlag, Reibung und elektrostatischer Entladung. Diese Empfindlichkeiten können zu unbeabsichtigten Explosionen und damit zu erheblichen Sach- und Personenschäden führen. Noch gefährlicher als bei der Handhabung des reinen Explosivstoffs wird es bei der Synthese oder der Aufreinigung einer explosiven Verbindung. Hier können falsch gewählte oder unbeabsichtigt falsch eingestellte Reaktionsbedingungen, Defekte an Geräten, Materialermüdung oder auch einfach bislang unbekannte Gefahren in der Reaktionsführung zu mitunter dramatischen Folgen führen (Abbildung 1)\*.

Verletzungen bei Unfällen mit Explosivstoffen im chemischen Labor können dabei primär durch die Splitterwirkung in Folge der Zerstörung von Glas- oder Metallgeräten, zudem aber auch durch die Druckwelle der Detonation verursacht werden.

---

\*) Frau M.Sc. Karina R. TARANTIK sei an dieser Stelle gebührend gedankt, ohne ihr Zutun wäre diese spektakuläre Abbildung so nicht zustande gekommen.

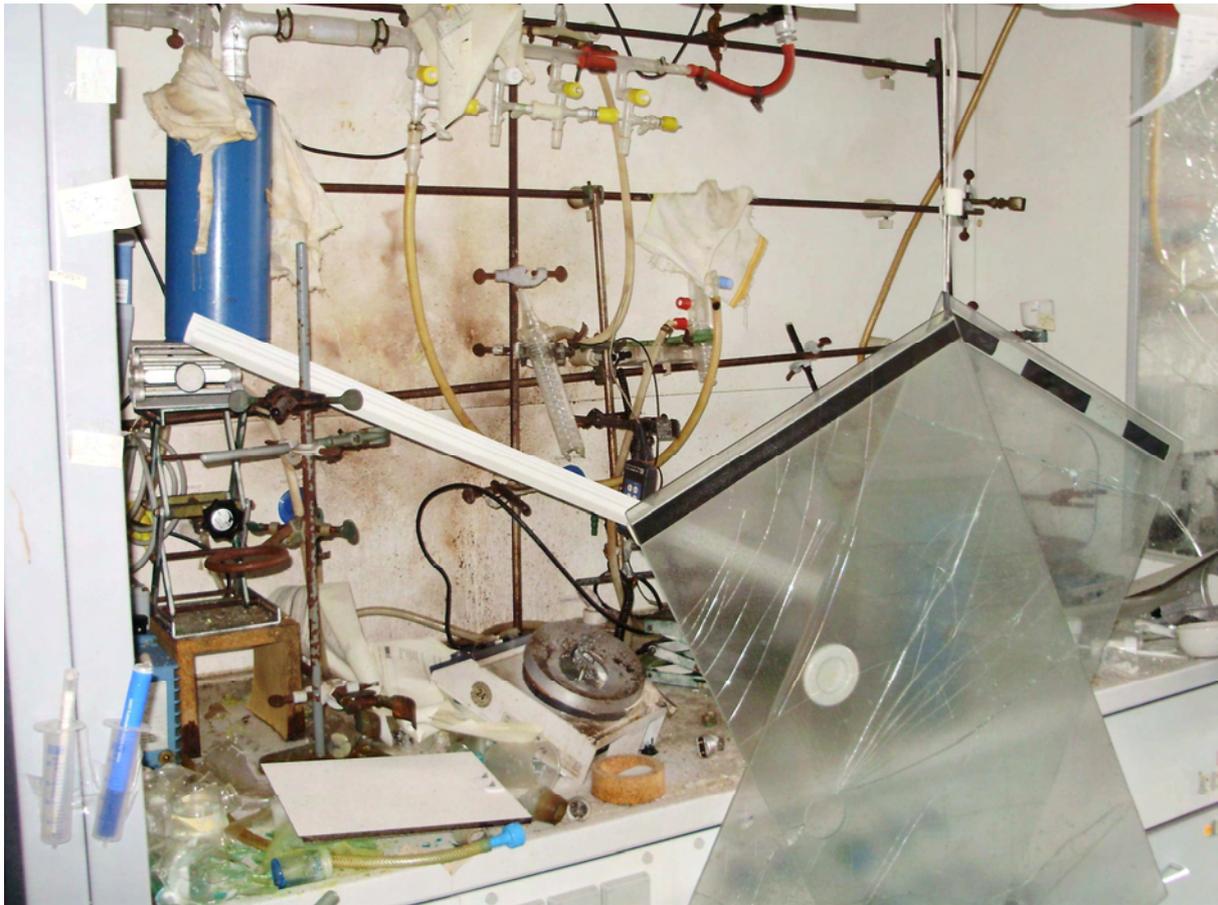


Abbildung 1. Spurenlage nach Explosion einer Destillation

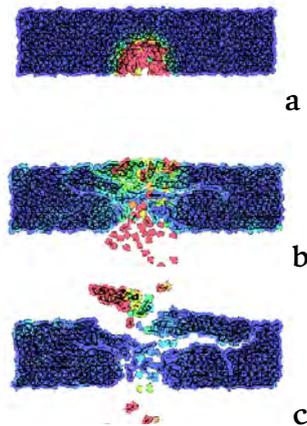
### 1.1. Druckwirkung

Bei einer Explosion ist an einem vom Ort der Explosion entfernten Punkt zuerst ein schlagartiger Druckanstieg wahrnehmbar, welcher gleich darauf exponentiell abklingt und sogar von einem Sog gefolgt sein kann. Der genaue zeitliche Verlauf und das Ausmaß des Druckanstiegs und des folgenden Sogs sind von der Ladungsmenge und dem Abstand zum Zentrum der Explosion abhängig, wobei die Abstandsabhängigkeit durch den Kehrwert des Quadrats des Abstands gegeben ist und die Quadratwurzel der Ladungsmasse die Abhängigkeit von der Ladungsgröße beschreibt.

Wird die Druckwelle von einer Oberfläche reflektiert, so kann die reflektierte Welle um ein Vielfaches stärker als die ursprüngliche Welle sein.<sup>[1, 2]</sup>

Trifft die Druckwelle auf ein belebtes Objekt, können an diesem auf drei mögliche Arten Schädigungen auftreten:

- a. *Spallation* („Abplatzer“). Als Spallation wird der Effekt bezeichnet, welcher beobachtet werden kann, wenn eine Explosion unter Wasser Abplatzer der Wasseroberfläche in die Luft erzeugt oder wenn eine an einer Betonmauer aufgelegte Ladung zur Explosion gebracht wird und auf der anderen Seite der Mauer Abplatzer erzeugt. Im Allgemeinen tritt dieser Effekt auf, wenn eine Druckwelle von einem Medium in ein anderes Medium mit unterschiedlicher Dichte übertritt. Die Reflexion der Druckwelle an der Grenze des dichteren Mediums (in den Beispielen Wasser bzw. Beton) erzeugt Brüche der Oberfläche, die Abplatzer (vgl. Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Abplatzer an einer Betonfläche

a) Stoßwelle trifft von unten auf die Wand, b) Die Stoßwelle wird reflektiert und c) löst Abplatzer aus der Wand (aus <sup>[31]</sup>)

- b. *Implosion.* Wird eine Gasblase in einer Flüssigkeit durch eine Stoßwelle kräftig komprimiert, kann der Druck im Inneren der Gasblase sogar noch höher als der Druck der Stoßwelle werden. Hat die Druckwelle die Gasblase passiert, kann diese wieder expandieren und dabei explosionsartig in ihrer Umgebung Schaden anrichten. Obwohl dieser Effekt in Lungenbläschen vorstellbar ist, wird doch von den meisten Medizinern angenommen, dass weder Implosion noch Spallation die Hauptursachen für Verletzungen infolge von Druckwellen bzw. Detonationen sind.<sup>[41]</sup>
- c. *Trägheitseffekte.* Trifft eine Stoßwelle auf zwei aneinander angrenzende Objekte von unterschiedlicher Dichte, wird das Objekt geringerer Dichte stärker durch die Stoßwelle beschleunigt, als das dichtere. An der Grenze zwischen beiden Objekten treten große Kräfte auf, womit auch die starken Verletzungen in der Umgebung der dichteren Gefäße der Atemwege im Lungengewebe erklärt werden können. In der Tat stellen Lungenverletzungen die Haupttodesursache in Folge von Stoßwellen dar.

Erwähnenswert ist auch, dass das menschliche Trommelfell bei Überdrücken von ca. 0.35 bar reißen kann (oberhalb ca. 1 bar reißt fast jedes Trommelfell).<sup>[21]</sup> Damit sollte geeigneter Gehörschutz in der Lage sein, Drücke zumindest auf unter 0.35 bar zu senken, um den Träger vor schweren Gehörschäden zu schützen.

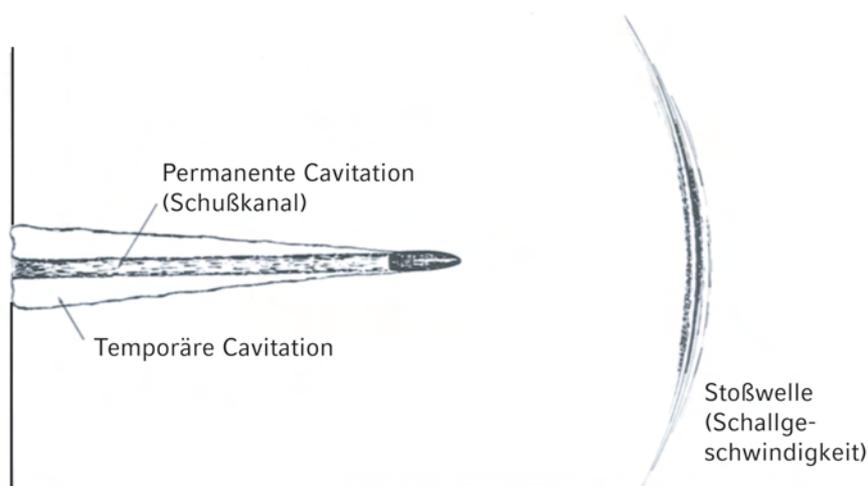
## 1.2. Splitterwirkung

Eine weitere Gefährdung geht von Splintern aus. Explodiert eine verdämmte Ladung, so treten infolge der Explosion immer auch Splitter auf, die Geschwindigkeiten größer als Schallgeschwindigkeit erreichen können. Das Ausmaß der durch Splinterwirkung zu erwartenden Verletzungen wird von dem Splintermaterial, der Entfernung des Verletzten zum Ort der Explosion, der Ladungsmenge, dem Auftreffwinkel und dem Material der Splitter bestimmt.

Die durch Splitter hervorgerufenen Verletzungen sind Schußverletzungen durch Projektile ähnlich. Dringt dabei ein Fragment nicht durch die Haut in den Körper ein, liegt ein sog. „stumpfes Trauma“ mit Prellung oder Bluterguß in Folge nicht perforierender Gewalteinwirkung vor, dringt es in den Körper ein, spricht man vom „scharfen Trauma“. Besonders heimtückisch sind dabei Glassplitter, welche zwar leicht auch an verformbaren Hindernissen zerbrechen, aber auf Röntgen-Aufnahmen so gut wie unsichtbar sind.

Metallsplitter verformen sich u.U. beim Aufprall, geben dabei aber meist einen Großteil ihrer Energie auf ihr Ziel ab, weshalb hier die Wirkung im Ziel verheerender als im Fall von Glassplittern ist, welche beim Aufprall zerbrechen und damit weit weniger ihrer Energie an das Ziel abgeben. Da die Energie eines Projektils linear von dessen Masse aber quadratisch von seiner Geschwindigkeit abhängt, können auch sehr kleine Splitter bei ausreichend hohen Detonationsgeschwindigkeiten fatal wirken.

Trifft ein Projektil auf organisches Gewebe und dringt es in dieses ein, indem es das Gewebe verdrängt. So weitet sich der Schusskanal um das Projektil zunächst zu einer temporären Cavitation auf, welche nach 5–10 ms zusammenfällt und die permanente Geschoßspur zurücklässt. Angrenzend an den Schusskanal, in welchem das Gewebe zerrissen und zerstoßen wurde, finden sich nun Bereiche, in denen das Gewebe durch Schereffekte, Kompression und Dehnung infolge der temporären Cavitation beschädigt wurde.<sup>[5]</sup> Wie in Abbildung 3 zu sehen, tritt die durch den Aufprall des Projektils auf das Gewebe in diesem erzeugte Stoßwelle vor dem Projektil durch das Gewebe, ohne dieses zu schädigen.<sup>[6]</sup>



**Abbildung 3.** Temporäre und permanente Cavitation (nach <sup>[6]</sup>)

Die Splitterwirkung einer Anordnung eines Explosivstoffs in einem Gefäß kann mit Hilfe der GURNEY-Gleichungen<sup>[7]</sup> in Gestalt der Splittergeschwindigkeit  $v_0$  im Zeitpunkt des Zerspringens des Gefäßes beschrieben werden:

$$v_0 = \frac{\sqrt{2E}}{\sqrt{\frac{m_{EX}}{m_{FM}} + \frac{n}{n+2}}}$$

Dabei ist  $m_{EX}$  die Masse des Explosivstoffs,  $m_{FM}$  die Masse des Fragment-bildenden Materials und  $n = 1$  für planare, 2 für zylindrische und 3 für sphärische Ladungsgeometrie. Der Ausdruck  $\sqrt{2E}$  wird gewöhnlich GURNEY-Geschwindigkeit oder -konstante genannt und ist experimentell für den jeweils zu beschreibenden Versuchsaufbau (Explosivstoff und Fragment-bildendes Material) zu ermitteln. Dazu wird mit Hilfe von Hochgeschwindigkeits-Filmaufnahmen die Explosion dokumentiert und  $v_0$  gemessen. Für etablierte Sekundärexplosivstoffe wie RDX oder PETN und Metalle wie Kupfer oder Stahl als Fragment-bildende Materialien sind diese Werte literaturbekannt (z.B. <sup>[8]</sup>).

Das Zweistufen-Detonationsmodell<sup>[9]</sup> erlaubt eine detailliertere Beschreibung der Fragmentbildung. Dabei kommt es in der ersten Stufe zur Fragmentierung durch das Auftreffen der Stoßwelle, die Fragmentgeschwindigkeit wird dabei vom Auftreffwinkel der Stoßwelle auf das fragmentierende Material und dessen Dicke, aber auch von Phasenübergängen im fragmentieren Material bestimmt und kann bis zur Hälfte ihres Maximalwertes annehmen. In der zweiten Stufe entspannen sich die Explosionsgase vollständig bis zum Gleichge-

wichtzustand, die Fragmente werden dabei weiter bis zur Maximalgeschwindigkeit beschleunigt.

### **1.3. Weitere Effekte**

Zudem werden bei manchen Explosionen giftige Gase frei, welche in den Organismus eindringen und dort wirken können. Im Falle von Verletzungen durch Splitter oder andere Projektile könne sich auch giftige Substanzen, z.B. Pulverschmauch bei Schusswaffen-Munition, im Schusskanal und dem Gewebe der temporären Cavitation ablagern.

Auch wenn sich hierbei wohl nur geringe Substanzmengen ablagern können, sollte bei einer Explosion von Laborgeräten mit giftigem Inhalt diese Gefährdung nicht vergessen werden.

## 2. Untersuchung gebräuchlicher Schutzbekleidung

*Herrn Dr. rer. nat. Georg STEINHAUSER und Herrn Dipl.-Chem. Norbert T. MAYR gebührt an dieser Stelle Dank für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente mit ballistischer Gelatine und bei der Auswertung dieser Versuchsreihe. Besonderer Dank gebührt Frau Dipl.-Biol. Anja C. HÖRGER für die Beschaffung einer mechanischen Zählapparatur und den Herren Michael REST und B.Sc. Sebastian REST für die Entwicklung des Makros, welches die Splitterbild-Auswertung massiv beschleunigte.*

### 2.1. Einleitung

Ebenso bemerkenswert wie eigentlich auch offensichtlich ist, dass die einfachste und zugleich wohl auch effektivste Maßnahme zum Schutz vor unbeabsichtigten Explosionen der Abstand ist: Druck- und Splitterwirkung nehmen mit dem Abstand zum Explosionszentrum ab und auch die Verteilung von giftigen Detonationsprodukten konzentriert sich, wenn Einflüsse durch Luftzug oder Wind außer Acht gelassen werden, um das Explosionszentrum. Um den Explosivstoff jedoch zu synthetisieren, aufzuarbeiten oder zu manipulieren, bzw. umzufüllen, ist der Sicherheitsabstand durch die Reichweite des Operators begrenzt und es muß auf Schutzkleidung gegen Splitterwirkung zurückgegriffen werden.

Dabei haben sich für den Schutz des Oberkörpers dicke Ledermäntel und Splitterschutzwesten mit Protektor-Platten aus Aramid-Fasern bewährt. Die dem Explosivstoff nächsten und somit auch am meisten gefährdeten Körperteile sind die Hände insbesondere die Finger. Im Hinblick auf die Fingerfertigkeit, die selbst alltägliche Tätigkeiten wie z.B. das Zubinden von Schuhen verlangen, ist offenbar, dass neben größtmöglicher Vorsicht im Umgang mit Explosivstoffen geeignete Schutzhandschuhe oder die Benutzung von Manipulatoren unabdingbar ist.

Für den Schutz gegen mechanische Gefahren sorgen nach DIN EN 388 und 420<sup>[10, 11]</sup> geprüfte und klassifizierte Handschuhe. In dem Testverfahren nach <sup>[11]</sup> wird der Schutzhandschuh mit einer Stahlnadel mit Spitzendurchmesser von 4.5 mm zu penetrieren versucht. Damit werden wohl kaum Bedingungen eines Laborunfalles mit Explosivstoffen simuliert. Eine Sicherheitsklassifikation oder Testnormen für dieses Szenario fehlen bislang.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, den Weg für die Etablierung standardisierter Testverfahren für Schutzbekleidung insbesondere Handschuhe gegen Verletzungen durch Laborunfälle mit Explosivstoffen zu bereiten.

### 2.2. Erste Versuche

Einen wesentlichen Anteil an der Schutzwirkung jeder Schutzbekleidung oder Rüstung hat das verwendete Material. Dabei spielen sowohl die Materialeigenschaften wie Elastizität oder Reißfestigkeit eine Rolle, aber auch die Verarbeitung, z.B. Maschengrößen und Nähte, hat starken Einfluß.

Um also einen Anhaltspunkt dafür zu erhalten, wie gut ein Handschuh die Hand schützen kann, kann das Handschuhmaterial getestet werden.<sup>†</sup>

#### 2.2.1. Konzept

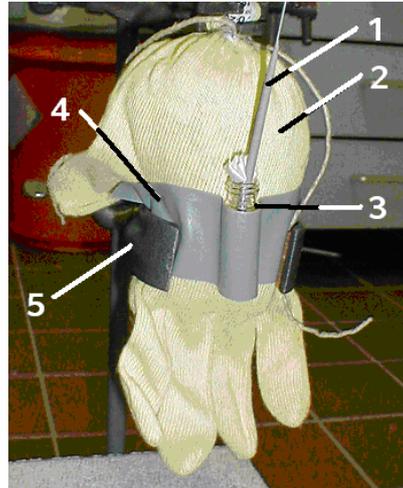
Um die Stabilität des Schutzhandschuhs zu testen soll an dessen Oberfläche eine Sprengladung angebracht werden, welche nach der Zündung bei der Detonation Splitter bildet, die auf den Handschuh schießen. Aus der Beschädigung des Handschuhs können Rückschlüsse auf dessen Schutzleistung gezogen werden, wenn angenommen wird, dass gut schützende Handschuhe weniger stark beschädigt werden als ungeeignete Handschuhe.

---

<sup>†</sup>) Die hier unter „Erste Versuche“ genannten Versuche wurden von Herrn Prof. Dr. T. M. Klapötke an der Ludwig-Maximilians-Universität durchgeführt und sind teilweise in <sup>[12]</sup> veröffentlicht.

### 2.2.2. Aufbau und Durchführung

Der zu testende Handschuh wurde mit Kunststoff-Füllmaterial befüllt und grob in die Form der menschlichen flachen Hand geformt. Ein dünnwandiges (Wandstärke < 1mm) 5-mL-Probengefäß aus Glas wurde mit Bleiazid befüllt und mit einem 3 cm dicken Klebeband an der Handschuhoberfläche in der Mitte des Handtellers befestigt. Der Explosivstoff wurde mit einer Lunte (Wunderkerze) gezündet (Abbildung 4). Handschuhe, welche bei einer Ladung von 0.5 g Bleiazid nicht zerstört oder erheblich beschädigt wurden, wurden mit Ladungen von 1.0 g oder sogar 1.5 g Bleiazid geprüft.



**Abbildung 4.** Versuchsaufbau der ersten Testreihe

1) Wunderkerze, 2) Handschuh, 3) Probengefäß, 4) Klebeband, 5) Stativklammer und Stativ

### 2.2.3. Auswertung und Ergebnisse

Nach der Explosion wurden die Handschuhe ausgeleert und die in dem Füllmaterial befindlichen Glassplitter gesammelt. Die Beschädigungen am Handschuh wurden photographisch dokumentiert und grob eingeschätzt (unbeschädigt, leicht beschädigt, beschädigt, zerstört).

Die Ergebnisse dieser Testreihe sind aus Tabelle 1 zu entnehmen.

**Tabelle 1.** Ergebnisse der ersten Testreihe

	Kevlar	Kevlar mit Stahlseele	Kevlar mit PVC-Noppen	Leder (Schweißer- handschuh)	Kevlar mit zwei Stahl- seelen	Ketten- handschuh aus Stahl
Spezifikation	EN 388 Kat. 3	EN 388 Kat. 2	EN 388 Kat. 2	EN 388 Kat. 2	EN 388 Kat. 2	EN 1082 <sup>a</sup>
$m(\text{Pb}(\text{N}_3)_2)$						
0.5 g	zerstört	unbeschädigt	unbeschädigt	zerstört	leicht beschädigt	× <sup>b</sup>
1.0 g	×	zerstört	zerstört	×	leicht beschädigt, Splitter im Handschuh	beschädigt, Splitter im Handschuh
1.5 g	×	×	×	×	×	zerstört

<sup>a</sup>) Schutz gegen Schnitt- und Stechverletzungen mit Messern; <sup>b</sup>) ×: nicht geprüft.

Im Falle des auch von Metzgern verwendeten Kettenhandschuhs aus Stahl wurde beobachtet, dass Glasfragmente sowohl Vorder- als auch Rückseite des Handschuhs durchtreten konnten, ohne sichtbare Spuren am Handschuh zu hinterlassen.

Es wurde gefunden, dass Kevlar-Handschuhe mit doppelter Stahlseele als Schutz bei Arbeiten mit Explosivstoffen im chemischen Labor am besten geeignet sind.

#### 2.2.4. Schwachstellen

Ein augenfälliges Manko dieser Versuchsreihe besteht darin, dass von der Beschädigung des Handschuhs auf seine Schutzwirkung geschlossen wird. Dass es nicht unter allen Bedingungen sinnvoll und richtig sein kann, aus der Stabilität einer Schutzbekleidung auf ihre Schutzwirkung zu schließen, zeigt beispielhaft, dass Sturz- und Motorradhelme bei einem Aufprall zerbrechen und mitunter sehr stark beschädigt werden, Rollmützen solche Aufprälle in der Regel hingegen unbeschadet überstehen. Trotzdem steht die Ablösung der Helmpflicht bei Motorradfahrern durch eine Rollmützenpflicht weder in Deutschland noch in Österreich ernsthaft zur Diskussion.

Auch kann bezweifelt werden, dass das verwendete Füllmaterial der Handschuhe nicht genügend in seinen mechanischen Eigenschaften der menschlichen Hand ähnelt, so dass in einem realen Szenario andere Ergebnisse erhalten werden könnten. Zudem werden Explosivstoffe im chemischen Labor selten in den dünnwandigen 5-mL-Probengefäßen synthetisiert oder aufgereinigt, dafür benutzte Glasgefäße sind dickwandiger, aus anderem Glas und bilden daher wahrscheinlich auch anders Splitter. Somit sollten die Formen und Größen und damit auch der Impuls der Splitter von Laborglasgeräten andere Wirkungen auf Weichziele haben, als die in dem Versuch beobachteten. Zudem könnte es sein, dass die durch die Explosion erzeugten Splitter erst nach einer geringen Flugstrecke ihre maximale Geschwindigkeit erreicht haben und damit erst dann ihre maximale Wirkung entfalten können.

Die erste Versuchsreihe liefert zwar eindeutige und wertvolle Anhaltspunkte für die Einschätzung der Stabilität der geprüften Schutzhandschuhe, über die bei einem Unfall zu erwartenden Verletzungen sind jedoch keine Aussagen möglich. Somit waren genügend Gründe vorhanden, weitere Untersuchungen zu unternehmen.

### 2.3. Versuche mit ballistischer Gelatine

Um mehr Informationen darüber zu erhalten, wie sich die Splitter nach Durchdringen des Schutzhandschuhs in der Hand verhalten, muss das Gewebe der Hand simuliert werden. Nun ist jedoch das Gewebe einer menschlichen Hand nicht einheitlich, sondern setzt sich neben den Finger- und Handknochen (insg. 27 Knochen) und Muskeln (33 Muskeln), aus Fettgewebe, Nerven, Adern und Sehnen zusammen. Um dies reproduzierbar zu simulieren muss ein einfacheres Modell genügen. Bei Forensikern haben sich als Modelle ballistische Seife<sup>[13]</sup>, ballistische Gelatine<sup>[14]</sup> und Plastilin<sup>[15]</sup> bewährt. Dabei erlauben die ersten beiden Modelle eine Auswertung des Wundkanals, ohne das Modell zu zerteilen. Zur Simulation von Fingerknochen wurden Hartholz-Stäbe erfolgreich verwendet.<sup>[16]</sup>

#### 2.3.1. Konzept

Ein künstlicher Nachbau einer menschlichen Hand wird durch einen zu prüfenden Handschuh geschützt. Die Hand wird von mit Hilfe einer Explosion erzeugten Glassplintern eines üblichen Laborglasgefäßes beschossen. Am Handmodell kann neben der Beschädigung des Handschuhs auch festgestellt werden, welchen Schaden die Splitter an der Hand angerichtet haben.

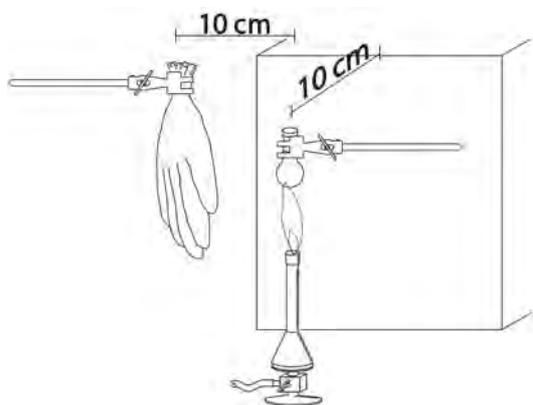
#### 2.3.2. Aufbau und Durchführung

Eine künstliche Hand aus in einen Latex-Einmalhandschuh gegossener ballistischer Gelatine<sup>[14]</sup> mit Holzstäben zur Simulation der Finger- und Handknochen<sup>[16]</sup> (Abbildung 5) wurde mit dem zu prüfenden Schutzhandschuh bekleidet und mit den Fingerspitzen nach unten zeigend hängend an einem Stativ befestigt. In einem Abstand von 10 cm zur Mitte des Handtellers wurde ein mit einem Septum verschlossener 10-mL-Rundkolben mit einer explosiven Ladung von 1 g Bleiazid an einem anderen Stativ befestigt und entweder durch

Beheizen mit einem ferngezündeten Bunsenbrenner oder durch eine kommerziell erhältliche elektrische Zündkapsel zur Detonation gebracht (Abbildung 6). Um die Anzahl und Größenverteilung der bei der Explosion entstandenen Splitter abschätzen zu können, wurde ein DIN A4-Blatt Papier in einem Abstand von 10 cm zum Rundkolben und rechtwinklig zu einer Achse durch die Mitten von Rundkolben und Handfläche auf einem an der Rückseite beschwerten Styroporblock platziert. Es wurden jeweils zwei gleichartige Handschuhe einer Bauart und ein Handmodell ohne Schutzhandschuhe geprüft und die Versuche mit der Hochgeschwindigkeitsfilmkamera dokumentiert. Eine Skala aus vertikalen 5 cm breiten Streifen wurde auf das an der Styroporbox befestigte Blatt Papier gedruckt.



**Abbildung 5.** Anordnung der Holzstäbe in der Handattrappe



**Abbildung 6.** Versuchsaufbau der Testreihe mit ballistischer Gelatine  
Links: Skizze des Aufbaus, rechts: Photographie des Aufbaus ohne Rundkolben

Zudem wurde in einem weiteren Versuch ein 10-mL-Rundkolben mit Bleiazid (1 g) gefüllt, mit einem Septum verschlossen und elektrisch in der Raummitte einer kubischen Styroporbox (Volumen 10 L), welche innen mit Papier ausgekleidet war, zur Explosion gebracht. Auch wurde die Schutzwirkung eines Helmes mit Visier geprüft, indem dieser auf einen zylindrischen Gelatineblock gesetzt wurde und ein 10-mL-Rundkolben mit Bleiazid (1 g) in 10 cm Abstand explodiert wurde.

### 2.3.3. Auswertung und Ergebnisse

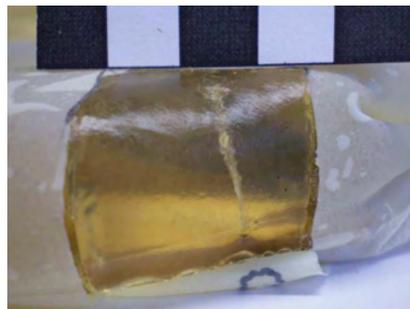
Die Handschuhe wurden auf der der Explosion abgewandten Seite aufgeschnitten und vom Handmodell entfernt. Dabei wurden Splitter, welche sich zwischen Schutzhandschuh und Handmodell befanden, gezählt. Die Perforationen des Latexhandschuhs des Handmodells wurden markiert (Abbildung 7). Die Eintrittskanäle der Splitter wurden mit einer Sonde aus dünnem Draht sondiert und ihre Tiefe gemessen. Der Latexhandschuh wurde entfernt, die Splitter aus der Hand geborgen und gezählt.



**Abbildung 7.** Handmodell nach der Explosion  
Hand ohne Schutzhandschuh, Perforationen grün umrandet.

Die Splitter wurden in große und kleine Splitter anhand eines willkürlich auf 1 mm festgelegten Grenzdurchmessers unterschieden.

In einem Fall wurde ein Durchschuß unterhalb der Daumenwurzel beobachtet (Abbildung 8), der von einem großen (> 1 mm) Splitter verursacht wurde; der Splitter wurde nach Durchtreten der Hand unter dem Handschuh gefunden. Die ballistische Gelatine erlaubte eine Beobachtung des Wundkanals, die Gegenden der temporären Cavitation sind durch helle Trübung der Gelatine am Schußkanal zu erkennen, so dass der Eindruck eines Schußkanals mit ovalem Querschnitt entsteht. Der Schußkanal ist nahezu geradlinig und dreht sich um etwa 70° um seine Längsachse.



**Abbildung 8.** Durchschuß der Daumenwurzel  
Skala: 1 cm

In keinem Versuch haben Splitter die simulierten Knochen durchtrennt. Die Ergebnisse der Auswertung der Splitter in der simulierten Hand und direkt unter dem Schutzhandschuh sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Ergebnisse der Versuchsreihe mit ballistischer Gelatine

		unge- schützt	Kevlar		Kevlar, Stahlseele		Kevlar, zwei Stahlseelen		Leder, Schweißschutz	
		Exp. I	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II
Anzahl an Splittern										
- auf Hand	≥ 1 mm	0	10	13	17	18	10	14	5	4
	< 1 mm	4	45	12	38	16	8	21	18	13
	Summe	4	55	25	55	32	18	35	23	17
- in Hand	≥ 1 mm	30 <sup>a</sup>	14 <sup>b</sup>	13	3	2	0	1	1 <sup>c</sup>	0
	< 1 mm	20	0	5	3	0	2	1	1	0
	Summe	50	14	18	6	2	2	2	2	0
Spuren im Papier	≥ 1 mm	237	200	144	259	207	193	229	185	188
	< 1 mm	1376	1169	1140	1292	1389	1013	1360	1396	919
	Summe	1613	1369	1284	1551	1596	1206	1589	1581	1107
Splitteranteile										
- auf Hand	≥ 1 mm	0%	5%	9%	7%	9%	5%	6%	3%	2%
	< 1 mm	0%	4%	1%	3%	1%	1%	2%	1%	1%
	Summe	0%	2%	2%	4%	2%	1%	2%	1%	2%
- in Hand	≥ 1 mm	13%	9%	9%	1%	1%	0%	0%	1%	0%
	< 1 mm	1%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	Summe	3%	1%	1%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Penetration (mm)	tiefste	15.0	7.0	8.6	5.0	6.0	1.0	6.0	5.0	-
	Mittel	4.9	2.5	2.8	1.8	3.8	0.8	4.5	4.0	-

<sup>a</sup>) 5 Splitter > 5 mm; <sup>b</sup>) 1 Splitter penetrierte ganze Daumenwurzel; <sup>c</sup>) 1 Splitter > 5 mm

Um die Reproduzierbarkeit der Versuche abzuschätzen und um Vergleiche zwischen den Einzelversuchen zu ermöglichen, wurde das als Detektorfläche verwendete Blatt Papier zu Hilfe genommen. Eindrücke und Löcher wurden wie Splitter ausgezählt. Dabei wurde wieder die Grenze von 1 mm Durchmesser als Unterscheidungsmerkmal zwischen großen und kleinen Splittern herangezogen. Offensichtlich werden dabei Splitter, welche durch ein bereits vorhandenes Loch flogen oder ein bereits vorhandenes Loch lediglich vergrößerten, nicht berücksichtigt. Daher wird der Zählfehler auf 10 % geschätzt. Die Reproduzierbarkeit der Versuche scheint akzeptabel, es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Anzahl an Einzelversuchen viel zu gering ist, um statistische Relevanz aufzuweisen. In Anbetracht der Beschaffungskosten für Schutzhandschuhe konnten allerdings keine ausgiebigeren Versuchsreihen durchgeführt werden.

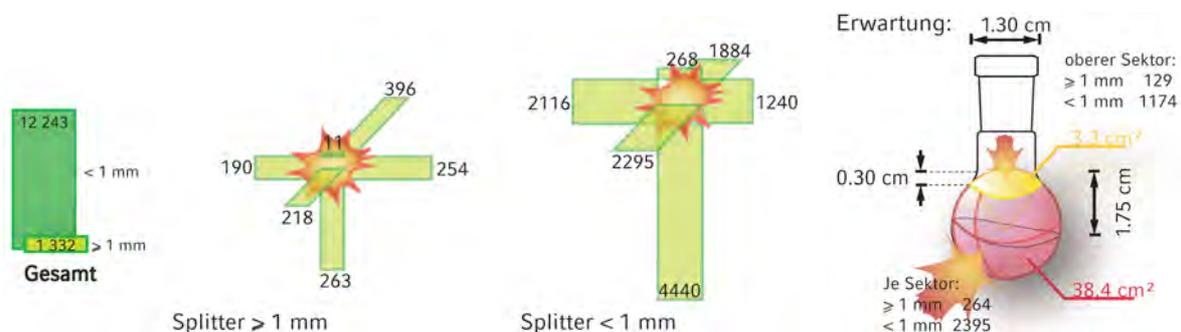
Die erhaltenen Werte für die auf der Detektorfläche gefundenen Löcher, bzw. die sie verursachenden Splitter, wurden genutzt, um die Splitteranteile zu errechnen. Dabei wurde angenommen, dass dieselbe Anzahl an Splittern mit derselben Größenverteilung auf eine vergleichbare Fläche am Handschuh trifft wie auf das Detektor-Papier. Damit ergeben sich

die prozentualen Anteile aus den Splintern auf und in der simulierten Hand in Relation zu den auf dem Detektor-Papier nachgewiesenen Löchern. Keiner der geprüften Handschuhe schützte ideal, d.h. jeder der geprüften Handschuhe wurde von mindestens einem Splitter penetriert. Allerdings penetrierten in zwei Versuchen mit Schweißschutzhandschuhen lediglich zwei Splitter die simulierte Hand. Diese Penetrationen traten bei der Prüfung eines alten und teilweise abgenutzten Handschuhs auf und belegen deutlich, warum regelmäßige Überprüfungen und sachgemäße Pflege der Schutzbekleidung essentiell sein sollten.

Als am besten schützende Handschuhsorte wurden Schweißschutzhandschuhe aus Leder gefunden.

In den Hochgeschwindigkeitsfilmaufnahmen (3000 Bilder/s) der Einzelversuche waren einzelne Splitter meistens deutlich zu erkennen. Die schnellsten Glasfragmente flogen dabei rechtwinklig zur Blickrichtung der Kamera von der explosiven Ladung weg und wurden herangezogen, um die Splittergeschwindigkeit abzuschätzen. Die Skala auf der Detektorfläche erlaubte dabei die Messung der Flugstrecke der Splitter, während die dafür benötigte Zeit aus der Bildrate der Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zu erhalten war. Damit wurde die mittlere Fragmentgeschwindigkeit zu  $51 \pm 13$  m/s erhalten, mitunter erschwerten Blei-Aerosole der Explosion die Auswertung.

Die Auswertung des in der Styroporbox explodierten Rundkolbens zeigte, dass die meisten Splitter auf der dem Gefäßboden zugewandten Seite der Box gefunden wurden und die wenigsten Splitter an der Deckelfläche auftrafen. Wird die geringe Strecke, die die durch die Explosion in ihre sechs Seiten zerlegte Styroporbox vor Auftreffen der Splitter zurücklegt, vernachlässigt, kann davon ausgegangen werden, dass die meisten Splitter am Gefäß dort entstehen, wo der Explosivstoff direkten Kontakt zur Glaswand hat (Abbildung 9). Wird die Oberfläche des Rundkolbens als Kugel angenommen und das Segment, an welchem sich der Hals des Rundkolbens befindet vernachlässigt, indem dieser Teil von der Kugeloberfläche abgezogen wird, kann aus der Gesamtzahl der experimentell gebildeten Splitter errechnet werden, wieviele Splitter pro Sektor (oben, unten, seitlich) bei isotroper Splitterbildung zu erwarten wären (Abbildung 9, rechts). Freilich wird dabei vergessen, dass auch der Hals des Kolbens Splitter bildet, dennoch wird für den oberen Sektor eine größere Anzahl an Splintern erwartet, als im Versuch gefunden wurde.



**Abbildung 9.** Splitterverteilung eines mit 1 g Bleiazid explodierten 10-mL-Rundkolbens

Nach oben hin ist der Explosivstoff durch den im Kolben verbleibenden freien Raum kaum verdämmt, weshalb hier die Druckwelle vor Erreichen der Glaswand an Stärke verliert und weniger Splitter erzeugen kann. Es scheint also ratsam, nicht vollständig mit Explosivstoff gefüllte Behältnisse möglichst weit oben, z.B. am oberen Flaschenhals, anzufassen, wenn es nicht möglich ist, mit mechanischen Manipulatoren zu arbeiten.

Die Untersuchung des Helmes mit Visier mit Hilfe der Hochgeschwindigkeitskamera (3000 Bilder/s) zeigte, dass das Visier sich beim Aufprall der Splitter elastisch verformte, dadurch die Splitter ablenkte und keine merklichen Beschädigungen an Helm, Visier oder Gelblock feststellbar waren.

#### 2.3.4. Schwachstellen

Mehrere Punkte in dieser Versuchsreihe zeigen Verbesserungsbedarf: Eine in 10 cm Abstand zu einem explodierenden Rundkolben gehaltene flache Hand ist nicht das typische Szenario eines Laborunfalls mit Explosivstoffen. Zudem erlaubte die hängende Befestigung, dass die Hand beim Auftreffen der Druckwelle durch Zurückschwingen geringfügig der Splitterwolke auswich. Insbesondere bei den Schweißschutzhandschuhen war dieser Effekt aufgrund ihrer langen Stulpe zu beobachten, womit der scheinbare Widerspruch zur Schutzleistung der Schweißschutzhandschuhe in der ersten Versuchsreihe erklärbar wird. Damit ist die Schutzwirkung von Schweißschutzhandschuhen gegen Splitterwirkung in Wirklichkeit wohl geringer als in dieser Versuchsreihe gefunden. Bei der Auswertung erwies sich das Auszählen der Splittereinschläge in den Detektor-Papieren als gleichsam zeit- wie nervenraubend. Auch musste die Untersuchung der ballistischen Gelatine möglichst zeitnah zum Experiment erfolgen, da andernfalls der Verfall der Gelatine die Arbeit erschwerte.

Somit kann zum einen davon ausgegangen werden, dass keiner der untersuchten Schutzhandschuhe für den Schutz vor Laborunfällen mit Explosivstoffen geeignet ist, zum anderen an einem verbesserten Versuchsaufbau gearbeitet werden.

### 2.4. Versuche mit Plastilin

Um einen Laborunfall mit Explosivstoffen noch realistischer zu simulieren, sollte die künstliche Hand den Rundkolben mit der fast zur Faust geballten Hand umschließen. Dies führte zu einigen Schwierigkeiten in der experimentellen Umsetzung, da sich die aus ballistischer Gelatine gegossene Hand nicht mehr beschädigungsfrei in einen Schutzhandschuh bringen liess und beim Gießen der künstlichen Hand im Schutzhandschuh die Blasenfreiheit des Gelatinekörpers nicht überprüft werden konnte. Die Verwendung von Holzstäben zur Knochensimulation war ebenfalls aufgrund der eher komplexen Haltung der Finger nicht einfach durchführbar und wurde von da her verworfen.

Da sich in den vorigen Versuchsreihen gezeigt hatte, dass keiner der untersuchten Schutzhandschuhe wirklich sicheren Schutz vor Laborunfällen mit Explosivstoffen unter den simulierten Bedingungen bot, sollten Kombinationen aus zwei Handschuharten (ein Innenhandschuh und ein darüber gezogener Außenhandschuh) geprüft werden.

#### 2.4.1. Konzept

Der Rundkolben soll direkt auf der Handfläche explodieren und von den um ihn greifenden Fingern gehalten werden.

Zudem soll geprüft werden, ob die Handschuh-Paare präzise Fingerbewegungen zu stark einschränken. Die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Einzelversuche soll wieder gewährleistet werden.

#### 2.4.2. Aufbau und Durchführung

Als Material für die simulierte Hand wurde in dieser Versuchsreihe Plastilin gewählt, da der Formkörper aus Plastilin jederzeit verformt werden kann. Damit war es möglich, zuerst die flache Hand zu modellieren, diese dann mit den beiden Schutzhandschuhen zu bekleiden und erst dann in die gewünschte Fingerstellung zu formen. Der 10-mL-Rundkolben mit Bleiazid (1 g) wurde in der Hand gehalten, die diesmal gegen einen unbeweglichen Stahlblock gelehnt wurde. Gegenüber der Hand wurde in einem Abstand von 10 cm ein DIN A4-Blatt Papier befestigt, um wie auch in der Versuchsreihe zuvor Informationen über die bei der Explosion gebildeten Splitter (Anzahl und ungefähre Größenverteilung) zu erhalten.

#### 2.4.3. Auswertung und Ergebnisse

Die Schutzhandschuhe wurden nachdem die simulierte Hand auf  $-32\text{ °C}$  gekühlt worden war am Handrücken zerschnitten und entfernt. Die Penetrationen der Schutzhandschuhe konnten im Falle gummibeschichteter Handschuhe nicht eindeutig ausgewertet werden, da

durch die Materialelastizität bedingt insbesondere kleinere Einschüsse sehr schwer zu erkennen waren. Daher konzentrierte sich die Auswertung dieser Versuchsreihe vorrangig auf die Splitterwirkung im Weichziel. Die Penetrationen der simulierten Hand wurden mit einer dünnen Drahtsonde sondiert um die Eindringtiefe der Splitter zu messen. Die Splitter wurden geborgen und gezählt. Wieder diente der Grenzdurchmesser von 1 mm zur Unterscheidung in große und kleine Splitter.

Das Auszählen der Perforationen im Detektor-Blatt wurde mit Hilfe des Computerprogrammes *ImageJ*<sup>[17]</sup> mit dem HME-Makro<sup>[18]</sup> anhand eines Scanner-Abbildes des Detektor-Blattes durchgeführt. Die Auszählung erfolgte automatisch nach Identifikation der Löcher mittels *Watershed*-Plugin, wobei die Größe der Perforationen in Punkten aufgelistet wurde. Die detektierten Perforationen wurden automatisch nummeriert. Somit war eine Identifikation der individuellen Perforationen möglich, was es erlaubte, Perforationen mit dem Grenzdurchmesser 1 mm zu suchen und durch Vergleich mit der nach Perforationsgröße (in Punkten) sortierten Auflistung die Anzahl an größeren und kleineren Splintern zu ermitteln. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

**Tabelle 3.** Ergebnisse der Versuchsreihe mit Plastilin

	ungeschützt	Kevlar, PVC-Noppen über HyFlex		Kevlar, Gummi-beschichtet über Kevlar, PVC-Noppen		Kevlar, zwei Stahlseelen über HyFlex		Latex, dick	
		Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II
Temperatur (°C)	32.5	31.4	32.5	33.4	32.3	32.0	31.5	32.5	32.3
Splitter in Hand									
≥ 1 mm	40	1	0	0	0	0	0	0	2
< 1 mm	12	11	2	3	0	0	1	0	10
Summe	52	12	2	3	0	0	1	0	12
Spuren im Papier									
≥ 1 mm	159	74	140	50	42	31	34	34	75
< 1 mm	109	410	385	244	144	244	180	85	272
≥ 5 mm	7	4	12	7	20	4	6	9	9
Summe	269	484	525	294	186	275	214	160	393
Splitteranteile in der Hand									
≥ 1 mm	14.9 %	1.4 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	1.7 %
< 1 mm	4.5 %	2.7 %	0.5 %	1.2 %	0 %	0 %	0.6 %	0 %	3.7 %
Penetration (mm)									
tiefste	5 <sup>a</sup>	5	<sup>c</sup>	0.5	0	0	0	0	3
Mittel	2.0 <sup>b</sup>	1.5	1 <sup>b</sup>	0.5	0	0	0	0	1.6

<sup>a</sup>) Durchschuß am Kleinfinger, 106 Eindrücke ohne auffindbare Splitter, <sup>b</sup>) Durchschuß nicht berücksichtigt, <sup>c</sup>) Durchschuß am Zeigefinger.

Die Explosion hatte auf die ungeschützte Hand eine derart verheerende Wirkung, dass Zeige-, Mittel-, Ringfinger und ein Stück des Handtellers abgerissen und die übrigen Finger stark verbogen wurden (Abbildung 10). Zudem zeigte sich eine 2 cm tiefe Eindellung des Handtellers an der Stelle, an welcher der Rundkolben auflag. Um diese Stelle zeigt sich bei näherer Betrachtung, dass das Plastilin geschmolzen war. In den übrigen Einzelversuchen zeigte sich kein Schmelzen der Plastilin-Masse. Damit scheinen die geprüften Handschuhe gegen die Explosionswärme ausreichend abzuschirmen. An der Eindruckstelle wurden keine Splitter gefunden. Es ist anzunehmen, dass das teilweise geschmolzene Plastilin an dieser Stelle ausreichend Verdämmung bot, so dass die Splitter nicht genug beschleunigt werden konnten. Dieses Verhalten des Handmodells gibt nicht die im Allgemeinen erwarteten Verletzungen der ungeschützten Hand wieder. Für Zeige- und Mittelfinger werden Amputationsverletzungen erwartet, die Auswirkungen auf die übrigen Finger und den Handteller sollten weniger stark ausgeprägt sein. Die Finger des Modells wurden im Versuch leichter abgetrennt, da im Modell Sehnen und Knochen nicht simuliert wurden. Neben den in der Hand gefundenen Splintern wurden insgesamt 106 Eindrücke ohne zurück bleibende Splitter festgestellt. Aufgrund der verheerenden Auswirkung der

Explosion auf das Handmodell sind die in Tabelle 3 aufgeführten Splitterzahlen als sehr ungenau anzusehen.



**Abbildung 10.** Ungeschützte Plastilin-Hand nach der Explosion

Die Auswertung der Spuren im Detektorpapier erbrachte im Mittel insgesamt  $316 \pm 183$  Splitter, davon  $60 \pm 55$  große ( $\geq 1$  mm),  $246 \pm 163$  kleinere ( $< 1$  mm) und  $9 \pm 8$  Splitter mit Durchmesser  $\geq 5$  mm. Die beobachteten großen Abweichungen an den detektierten Splittermengen können zu einem gewissen Grad auf individuelle Unterschiede in den Fingerpositionen der den Kolben fassenden Handmodelle zurückgeführt werden, sprechen aber auch sehr für die Durchführung der Prüfung in deutlich größerem Maßstab. In dem hier durchgeführten Umfang sind die Meßergebnisse zwar nicht statistisch relevant, können aber als Hinweis auf die Schutzleistung der geprüften Handschuh-Kombinationen herangezogen werden. Es zeigt sich, dass die Verwendung beschichteter Kevlar-Handschuhe Splitter effektiv bremsen kann, und dass auch dickes Latex-Material alleine keinen ausreichenden Schutz vor Splintern bietet. Zudem wurde das Handmodell bei der Prüfung des Latex-Handschuhs deutlich verformt, der Handteller wurde bis zu 1.5 cm tief eingedrückt. Die Kombination des HyFlex-Handschuhs mit einem Kevlar-Handschuh mit zwei Stahlseelen als Überhandschuh zeigte zwar die beste Schutzwirkung, engte aber die Bewegungsfreiheit deutlich ein. Eine Kombination aus Gummi-beschichtetem Kevlar-Innenhandschuh und Kevlar-Überhandschuh mit zwei Stahlseelen konnte nicht geprüft werden, da die zwischen beiden Handschuhen auftretende Reibung ein Anlegen der Schutzhandschuhe unmöglich machte.

Der Vergleich der Einzelexperimente der Versuchsreihe zeigt zum Teil starke Abweichungen. Auch diese Beobachtung spricht für umfangreichere Prüfungen. Die geringen Splittermengen, welche in den Handmodellen gefunden wurden, lassen die Durchführung der Versuchsreihe mit einer stärkeren Sprengladung und evtl. anderem splitterbildenden Material interessant erscheinen.

Ein Vergleich der Meßergebnisse dieser Versuchsreihe mit den Ergebnissen der Versuche mit ballistischer Gelatine (Tabelle 1) zeigt wie erwartet eine deutlich bessere Schutzwirkung

der paarweise übereinander getragenen Handschuhe, wobei die Kombination eines HyFlex-Innenhandschuhs mit einem Kevlar-Handschuh mit zwei Stahlseelen als Außenhandschuh zwar die beste Schutzwirkung der Versuchsreihe zeigte, jedoch zugleich die Fingerfertigkeit massiv beeinträchtigte, weshalb die Kombination aus gummibeschichtetem Kevlar-Außenhandschuh und Kevlar-Innenhandschuh bei vergleichbarer Schutzwirkung bevorzugt wurde. Die Anzahl an detektierten Splintern ist in der Versuchsreihe mit Handmodellen aus Plastilin deutlich kleiner als in vorigen Versuchen, da der in der Hand gehaltene Rundkolben mit Verdämmung durch die Hand und dadurch auch mit Abschirmung bestimmter Raumrichtungen vor fliegenden Glassplintern explodierte.

#### *2.4.4. Schwachstellen*

Die durchgeführten Versuche simulierten nur Laborunfälle, bei denen die Sprengkraft der Explosion die von 1 g Bleiazid nicht übersteigt. Als splitterbildendes Material wurde Glas untersucht. Die Auswirkungen einer kräftigeren Explosion mit Splintern aus Metall können verheerender sein. Dennoch kann der hier vorgestellte Versuchsaufbau leicht derartig abgewandelt werden, um auch für diese Bedingungen Testergebnisse zu gewährleisten. Da die Einzelversuche geringe Abweichungen in den Fingerpositionen und damit der Position des Rundkolbens aufweisen können, weichen die Ergebnisse der Einzelversuche voneinander ab und es sind deutlich umfangreichere Untersuchungen für eine seriöse Einstufung der Schutzleistung der geprüften Handschuhe bzw. Handschuh-Kombinationen angebracht.

## **2.5. Fazit**

Die hier vorgestellten Versuche zur Prüfung von Schutzhandschuhen bezüglich ihrer Eignung zum Schutz vor Explosionen im chemischen Labor erbrachten wertvolle Daten über die Stabilität und die Splitterdurchlässigkeit einiger kommerziell erhältlicher Schutzhandschuhe. Keine der geprüften Handschuhsorten wurde eigens für den Schutz vor Explosionen entwickelt.

Es zeigte sich, dass sorgfältige Pflege und ordnungsgemäße Aufbewahrung und Verwendung der Handschuhe wesentlichen Einfluß auf ihre Schutzwirkung haben kann. Die Untersuchungen einzelner Schutzhandschuhe liessen erkennen, dass kein einzeln getragener Schutzhandschuh vor den simulierten Splitterwirkungen effektiv schützt. Im Falle der Schweißschutzhandschuhe konnte die beobachtete sehr gute Schutzleistung auf einen systematischen Fehler im Versuchsaufbau zurückgeführt werden. Zudem zeigte sich, dass Gummi-beschichtete Kevlar-Handschuhe wirkungsvoller als unbeschichtete schützen und die Schutzwirkung bei Kombination zweier unterschiedlicher Handschuhsorten zu einem Innen- und Außenhandschuh-Paar gegen Glassplinter einer Explosion von 1 g Bleiazid signifikant erhöht ist. Damit stellten Innenhandschuh-Außenhandschuh-Kombinationen in den durchgeführten Versuchen die beste Möglichkeit dar, Hände vor der bei einer Explosion in einem Glasgefäß auftretenden Splitterwirkung zu schützen.

Das vorgeschlagene Prüfprotokoll verwendet Plastilin zur Simulation des Gewebes der menschlichen Hand und erlaubt reproduzierbare Versuche. Zudem ist es leicht abänderbar, um das Verhalten der Schutzausrüstung bei anderem splitterbildendem Material und anderen, z.B. stärkeren, Explosionen zu prüfen.

## **2.6. Experimenteller Teil**

### *2.6.1. Herstellung und Kalibrierung der Gewebesimulation*

#### *a. Kunststoff-Füllmaterial*

Kunststoff-Füllmaterial (Flocken) wurden aus den Chemikalienlieferungen der in Dosen verpackten Substanzflaschen der Firma Sigma-Aldrich entnommen. Die durchschnittliche Größe des zylindrischen Materials beträgt etwa 1×2mm (Durchmesser × Länge).

*b. Ballistische Gelatine*

Nach <sup>[14, 19-21]</sup> wurde eine 10 %ige wässrige Lösung handelsüblicher Lebensmittel-Gelatine (*Gelatine, gemahlen, weiß, RUF Lebensmittelwerk KG, Quakenbrück, GE*) zubereitet.

Der Gußkörper wurde befüllt, indem ein Latex-Einmalhandschuh (Größe M, *UNIGLOVE GmbH, Troisdorf, GE*), in welchem die Holzstäbe (Durchmesser 5 mm, quadratischer Querschnitt) zur Fingersimulation lagen, an einem Trichter befestigt wurde. Nach Einfüllen der Gelatine wurde der Handschuh verschlossen und bei 4 °C für über 10 Stunden gekühlt. Der Formkörper wurde binnen 20 Minuten nach Entnahme aus der Kühlung verwendet.

*c. Plastilin*

Der Formkörper wurde aus handelsüblicher Plastilin-Knetmasse (*Formenbau-Plastilin, weiß*) geformt. Der auf in einem Trockenschrank auf ca. 30 °C temperierte Formkörper zeigte ballistischer Gelatine entsprechendes Verhalten bei den Kalibrierversuchen. Die Temperatur des Formkörpers wurde mit einem elektrischen Thermometer 4 cm im Inneren des Formkörpers gemessen. Der Formkörper wurde nach Entnahme aus dem Trockenschrank binnen 10 Minuten eingesetzt.

*d. Kalibrierung*

Kalibrierung der Gewebesimulation erfolgte durch mehrfachen Beschuß mit 4.5 mm-Stahlrundkugeln mit einem Luftgewehr (*Daisy 880*) mit Mündungsgeschwindigkeiten zwischen 140.8 und 193.4 m/s (mit Hilfe des Chronometers *Combro CB-625* der Firma *Combro Ltd., Seaford, GB* gemessen). Die Messung der Eindringtiefe der Stahlrundkugeln erlaubte durch Vergleich mit <sup>[14]</sup> die Entscheidung über die Eignung der Gewebesimulation.

*2.6.2. Geprüfte Handschuhe*

- Kevlar: *Ansell Neptune Kevlar® 70-205, lightweight glove, Ansell Ltd., Brüssel, BE*
- Kevlar, Gummi-beschichtet: *T-TEX®, Kächele-Cama Latex GmbH (KCL), Eichenzell, GE*
- Kevlar, PVC-Noppen: *K-MEX® N, Kächele-Cama Latex GmbH (KCL), Eichenzell, GE*
- Kevlar, eine Stahlseele: *MultiMEX® 941, Kächele-Cama Latex GmbH (KCL), Eichenzell, GE*
- Kevlar, zwei Stahlseelen: *MultiLUX® 940, Kächele-Cama Latex GmbH (KCL), Eichenzell, GE*
- Latex: *Matex-R, Marigold Industrial Vertriebs GmbH, Wien, AT*
- Leder, Schweißschutzhandschuh: *Schweißschutzhandschuh EN 388 Kat. 2, Wegusta GmbH, Düsseldorf, GE*
- HyFlex: *HyFlex 11-627, Ansell Ltd., Brüssel, BE*

*2.6.3. Synthese von Bleiazid*

Bleiazid ist explosionsgefährlich und sehr empfindlich gegenüber Schlag und Reibung. Bei der Darstellung und bei der Handhabung dieser Verbindung ist entsprechende Vorsicht geboten!

Eine Lösung von Blei(II)nitrat (13.3 g, 40 mmol) in Wasser (100 mL) wurde zu einer Lösung von Natriumazid (5.4 g, 83 mmol) in Wasser (50 mL) gegeben. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und bei 80 °C getrocknet. Es wurden 10.0 g (85 %) Bleiazid erhalten.

### 3. Untersuchung Improvisierter Sprengmittel (IEDs)

Die wertvollen Beiträge von Frau B.Sc. Nadja M. BARL sowie von Frau M.Sc. Susanne SCHEUTZOW werden dankbar anerkannt.

#### 3.1. Einleitung

Insbesondere zivile Bombenentschärfer sehen sich häufig mit Sprengsätzen konfrontiert, deren Zündmechanismus und Ladung unbekannt sind. Daher ist es oftmals schwierig, den Evakuierungsradius bei Räumoperationen angemessen festzulegen. Auch ist dadurch, dass der Explosivstoff nicht bekannt ist, zumeist ebenfalls unbekannt, wie empfindlich die Sprengladung ist. Dies stellt eine weitere Gefährdung des Entschärfers dar.

Eigenlaborierte Sprengmittel sind jedoch für den Forensiker ein Quell wertvoller Informationen über den Hersteller des Sprengsatzes. Der verwendete Sprengstoff gibt Aufschluß über die technischen Möglichkeiten des Herstellers, wenn dieser selbst synthetisiert wurde, oder erlaubt die Zurückverfolgung zu Hintermännern im Falle großtechnisch produzierter Sprengstoffe und Zubereitungen (z.B. C-4 oder Semtex).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die Durchführbarkeit einfacher Synthesen improvisierter Explosivstoffe geprüft und die Empfindlichkeiten der resultierenden Stoffe und Zubereitungen gemessen werden. Es soll weiter überprüft werden, ob und wie weit der verwendete Explosivstoff anhand der Explosionsrückstände identifiziert werden kann.

#### 3.2. Synthesen und Zubereitungen

Die verwendeten Vorschriften zu den Synthesen und Mischungen der untersuchten Explosivstoffe und explosionsfähigen Zubereitungen wurden entweder aus der veralteten Vorschrift „TM 31-210“ der US Army<sup>[22]</sup> oder aus im Internet frei verfügbaren Seiten<sup>[23, 24]</sup> entnommen.

##### 3.2.1. PETN

Einer der brisantesten Explosivstoffe ist PETN, welches ein wichtiger Bestandteil militärischer Komposit-Explosivstoffe ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Synthese von PETN verwendet eine Nitriersäure aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure und entspricht damit dem ursprünglichen Syntheseverfahren nach<sup>[25]</sup> bzw. den heute noch gebräuchlichen Verfahren. Der Herstellungsprozeß erfordert keine aufwendigen Apparaturen. Die verwendeten Säuren wurden aus dem Chemikalienhandel bezogen und nicht, wie im Falle realer IEDs denkbar, aus Batteriesäure oder Dünger gewonnen. Die Gewinnung der Edukte aus handelsüblichen Verbindungen und Zubereitungen (z.B. Düngemittel, Batteriesäuren, Lacke, etc.) und die analytische Untersuchung der gewonnenen Substanzen war nicht Ziel dieser Untersuchungen.

Das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte PETN entsprach in seiner Reinheit dem kommerziell erhältlichen PETN, die kernresonanz- und schwingungsspektroskopischen Daten der Verbindung stimmen mit den literaturbekannten Daten<sup>[26, 27]</sup> überein. Leistungs- sowie Empfindlichkeitsdaten der reinen Verbindung sind bereits bekannt,<sup>[28, 29]</sup> weshalb diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht eingehender untersucht wurden.

##### 3.2.2. RDX

Der wohl geläufigste militärische Sekundärexplosivstoff ist 1,3,5-Trinitrohexahydro-1,3,5-triazin, RDX. Die Herstellung erfolgt ausgehend von Hexamethylentetramin, welches keinen Handelsbeschränkungen unterliegt, aber auch einfach aus Ammoniak und Formaldehyd erhalten werden kann.

Die Synthese von RDX erfolgte in der vorliegenden Arbeit durch Nitrierung von Hexamethylentetramin durch 100 %ige Salpetersäure und eine Suspension von Natriumnitrit (0.2 Äquiv.) in konzentrierter Salpetersäure. Es wurde analysenreines RDX erhalten, weder Kernresonanz- noch Schwingungsspektren ergaben Hinweise auf Verunreinigungen mit HMX, welche in anderen Verfahren ohne der Verwendung von Natriumnitrit mit Anteilen von 8–12 %<sup>[30]</sup> erwartet werden. Da Leistungs- und Empfindlichkeitsdaten von RDX bekannt sind,<sup>[31]</sup> wurden diese in der vorliegenden Arbeit nicht eingehender untersucht.

### 3.2.3. Treibladungspulver

Von der großen Auswahl an pyrotechnischen Zubereitungen, die als Treibladungen verwendet werden können, wurden die drei geläufigsten Pulver ausgewählt. Für die Zubereitungen sind neben den handelsüblichen und daher leicht und unauffällig beschaffbaren Brennstoffen (z.B. Zucker, Kohle und Schwefel) Oxidationsmittel notwendig, welche zum Teil nicht so einfach oder unauffällig beschaff- oder herstellbar sind. Die Verwendung alternativer Oxidationsmittel wie Kaliumchlorat oder Kaliumpermanganat führt zu einer schwer überschaubaren Vielzahl an möglichen Zubereitungen, deren genaue Zusammensetzung unter Umständen auf den Hersteller schließen lassen könnte.

#### a. Schwarzpulver

Die Zubereitung von Schwarzpulver erfolgte unter Verwendung von Aktivkohle, Schwefel (doppelt sublimiert) und Kaliumnitrat. Verunreinigungen sind in Spuren vor allem bei Verwendung anderer Kohle (z.B. zerstoßene Grillkohle, etc.) zu erwarten, wenn von durch unsachgemäße Handhabung verursachte Verunreinigungen der Komponenten abgesehen wird. Die Verarbeitung der Zubereitung erfolgte durch Suspension in Wasser, Lufttrocknung und Granulierung. Bei einer bloßen Durchmischung der Komponenten wird ein unzuverlässigeres Abbrandverhalten beobachtet.

#### b. Rotpulver und Weißpulver

Die Zubereitungen basieren auf einer Mischung von Kaliumnitrat und Haushaltszucker, im Falle von Rotpulver wird Eisen(III)oxid (Rost) beigemischt. Die Verarbeitung der Zubereitung erfolgt durch Suspension bzw. Lösen in Wasser, Lufttrocknung und Granulierung. Die Verwendung von Eisen(III)oxid erhöht die Sauerstoffbilanz der Zubereitung und damit die Brisanz. Beide Treibladungen zeigen deutliche hygroskopische Eigenschaften, weshalb ihre Leistung hinter der von Schwarzpulver zurücksteht.

### 3.2.4. Improvised Explosive Filler

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zubereitungen mit Vaseline-Anteilen von 9.7–20.2 % untersucht.<sup>‡</sup> Bei der Zubereitung wurde Kaliumchlorat feinst zerrieben und dann manuell mit Vaseline vermischt, bis eine homogene Masse mit hygroskopischen Eigenschaften erhalten wurde. Anstelle von reiner Vaseline wurden auch technische Vaseline und handelsübliche Handcreme verwendet. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften wurden die Zubereitungen maximal drei Stunden vor ihrer weiteren Untersuchung zubereitet.

### 3.2.5. Semtex und C-4

Der Markenname „Semtex“ bezeichnet Explosivstoffzubereitungen aus RDX, PETN und Weichmacher.<sup>[33]</sup> Die amerikanische Formulierung C-4 (für *Composition 4*) besteht aus 90–92 % RDX und 9–11 % Polyisobutylen.<sup>[34]</sup> Industriell hergestelltes Semtex und C-4 werden nach den Bestimmungen des Montreal-Abkommens<sup>[35]</sup> mit Markern zur Gewährleistung der Rückverfolgbarkeit versehen. Semtex und C-4 können entweder aus Fundmunition (Blindgängern) in Krisengebieten gewonnen oder aber aus den Komponenten gemischt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Semtex nach<sup>[36]</sup> als Zubereitung aus RDX (51.1 %), PETN (21.1 %) und dem Weichmacher Vaseline (reine Vaseline) dargestellt. C-4 wurde aus RDX und dem Weichmacher Vaseline (reine Vaseline, 8.9 %) bzw. Knetmasse (weißes Formenbau-Plastilin, 9.0 %) zubereitet.

<sup>‡</sup>) Teile dieser Arbeit wurden in<sup>[32]</sup> veröffentlicht.

Bei beiden Komposit Sprengstoffen werden kommerziell stark riechende Substanzen und Metallpulver beigemischt um die Detektion der Explosivstoffe zu erleichtern. Lediglich nicht-kommerziell z.B. in Untergrund-Laboratorien hergestellte Zubereitungen weisen keine dieser Markierungen auf. Die Abwesenheit der geläufigen Markierungen an Komposit-Explosivstoffen lässt also auf ein technisch versiertes Eigenlaborat und die Fähigkeit des Gegners zu chemischen Synthesen in entsprechendem Maßstab schließen.

### 3.2.6. Harnstoffnitrat und Ammoniumnitrat-Aluminium

Eine weit verbreitete und v.a. im Bergbau häufig angewendete Explosivstoff-Klasse stellen die Ammoniumnitrat-Fuel-Oil-Ladungen (ANFO) dar, binäre Mischungen von Ammoniumnitrat und Dieselöl. Auch Terroristen bedienen sich häufig (z.B. Bombenanschlag auf das Murrah Federal Building in Oklahoma City am 19. April 1995<sup>[37]</sup>) dieser Sprengladungen. Als Quelle für Ammoniumnitrat dient dabei Nitrat-Dünger mit einem Ammoniumnitrat-Gehalt von mindestens 32 %.<sup>[22]</sup> Die schlechte Detonierbarkeit der ANFOs zwingt jedoch zur Anwendung einer Verstärkerladung aus Sekundärsprengstoffen wie RDX oder PETN. In der vorliegenden Arbeit wurden daher keine direkten ANFOs untersucht, lediglich das energetische Füllmaterial Harnstoffnitrat, welches ebenfalls zur Klasse der ANFOs gezählt wird, und die binäre Mischung von Ammoniumnitrat und Aluminium.

## 3.3. Analytik

Bei forensischen Untersuchungen der Schauplätze von Sprengstoffanschlägen werden am Tatort Spuren des verwendeten Explosivstoffs und auch von dessen kondensiert vorliegenden Reaktionsprodukten durch Wischproben gesichert.<sup>[38, 39]</sup> Neben gaschromatographischen kommen auch schwingungsspektroskopische Methoden bei der Analyse der Wischproben zum Einsatz.<sup>[40]</sup>

Bei der Detektion von Explosivstoffen aus sicherer Entfernung (Standoff-Detektion) haben schwingungsspektroskopische Methoden noch höhere Bedeutung<sup>[41, 42]</sup>. Die Standoff-Detektion von Explosivstoffen bietet eine vielversprechende Möglichkeit, Bedrohungen durch Sprengsätze frühzeitig und aus sicherer Entfernung zu erkennen. Dabei ist zu beachten, dass je nach Bedrohung, z.B. Autobomben, Kofferbomben oder Briefbomben, unterschiedliche Sicherheitsabstände empfohlen werden. Als Beispiel seien an dieser Stelle die Empfehlungen der US Air Force in Tabelle 4 genannt.<sup>[43]</sup>

**Tabelle 4.** Sicherheitsabstände zu IEDs nach <sup>[43]</sup>

Vermutetes IED	Sicherheitsabstand (m)
Kleiner Gegenstand (bis 2 ft <sup>3</sup> bzw. 57 dm <sup>3</sup> )	150
Faß oder Kleinwagen (bis 15 ft <sup>3</sup> bzw. 0.42 m <sup>3</sup> )	300
Kleintransporter	450
Größere Transporter und Lastkraftwagen	600

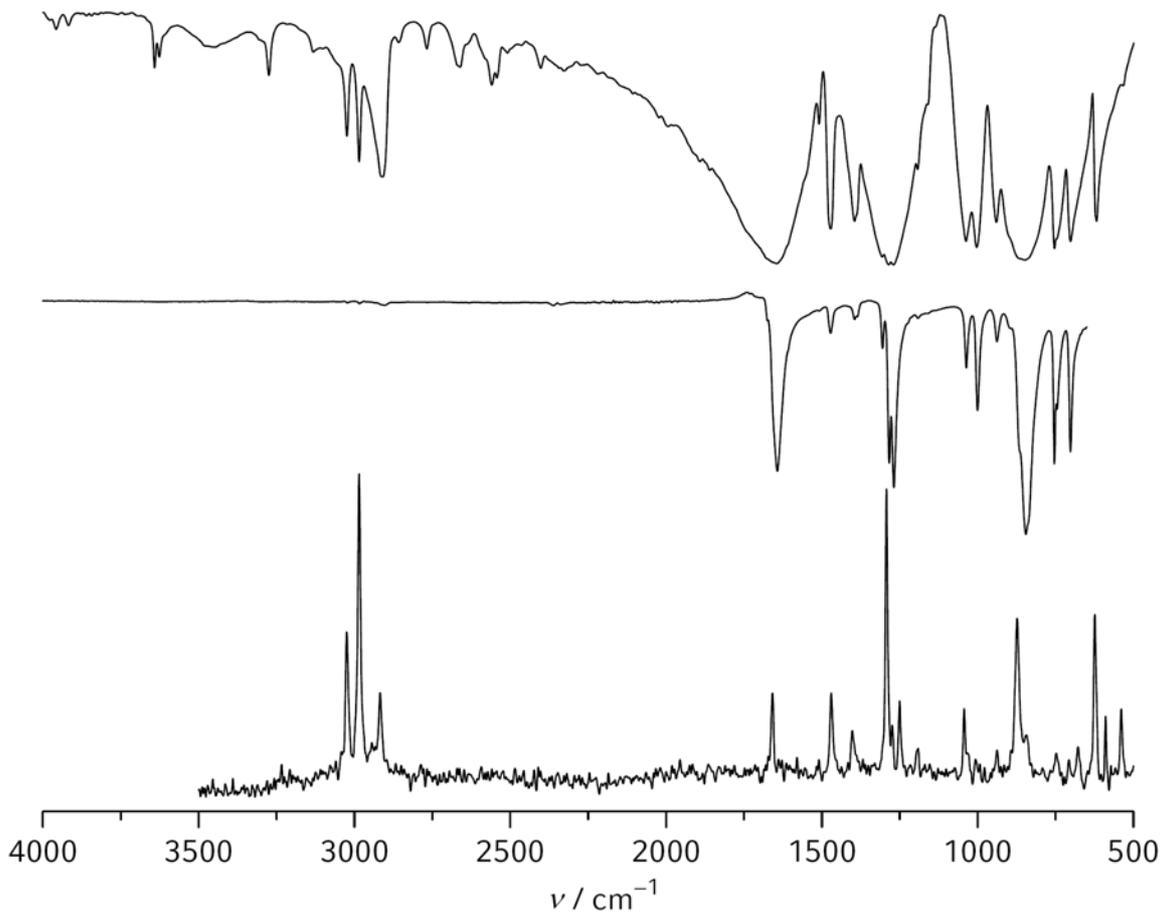
Da die meisten herkömmlichen Explosivstoffe geringe Dampfdrücke (z.B. TNT:  $p_{\text{vap}} = 4.2 \cdot 10^{-6}$  mbar <sup>[44]</sup>) aufweisen, ist es oftmals praktisch nicht möglich, unter den Nicht-Gleichgewichtsbedingungen in freier Umgebung Dämpfe der Explosivstoffe nachzuweisen. Daher finden meist Methoden Anwendung, bei welchen die feste Probe punktuell in ein Plasma überführt (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS<sup>[45, 46]</sup>, erbringt die atomare Zusammensetzung der Probe, kann aber mit Doppelpulsen<sup>[47-49]</sup> und zeitaufgelöst<sup>[41]</sup> Explosivstoffe identifizieren) oder photofragmentiert (*Photo Fragmentation Laser Induced Fluorescence*, PF-LIF, bzw. *Pulsed Laser Fragmentation Mid-IR Spectroscopy*, PLF-MIR, beide ausschließlich zur Identifikation von Nitrate- und Nitroverbindungen über den Nachweis von NO, dabei Identifikation des Explosivstoffes bei PLF-MIR möglich<sup>[50, 51]</sup>) wird oder das Streulicht eines auf die feste Probe treffenden Lasers untersucht wird (*Light Detection And Ranging*, LIDAR, gekoppelt mit anderen spektroskopischen Methoden, z.B. Raman oder LIF).

Infrarot-Spektroskopie wird zudem erfolgreich zur Identifikation chemischer Kampfstoffe und LIDAR-Methoden in der Umweltanalytik eingesetzt.<sup>[52]</sup>

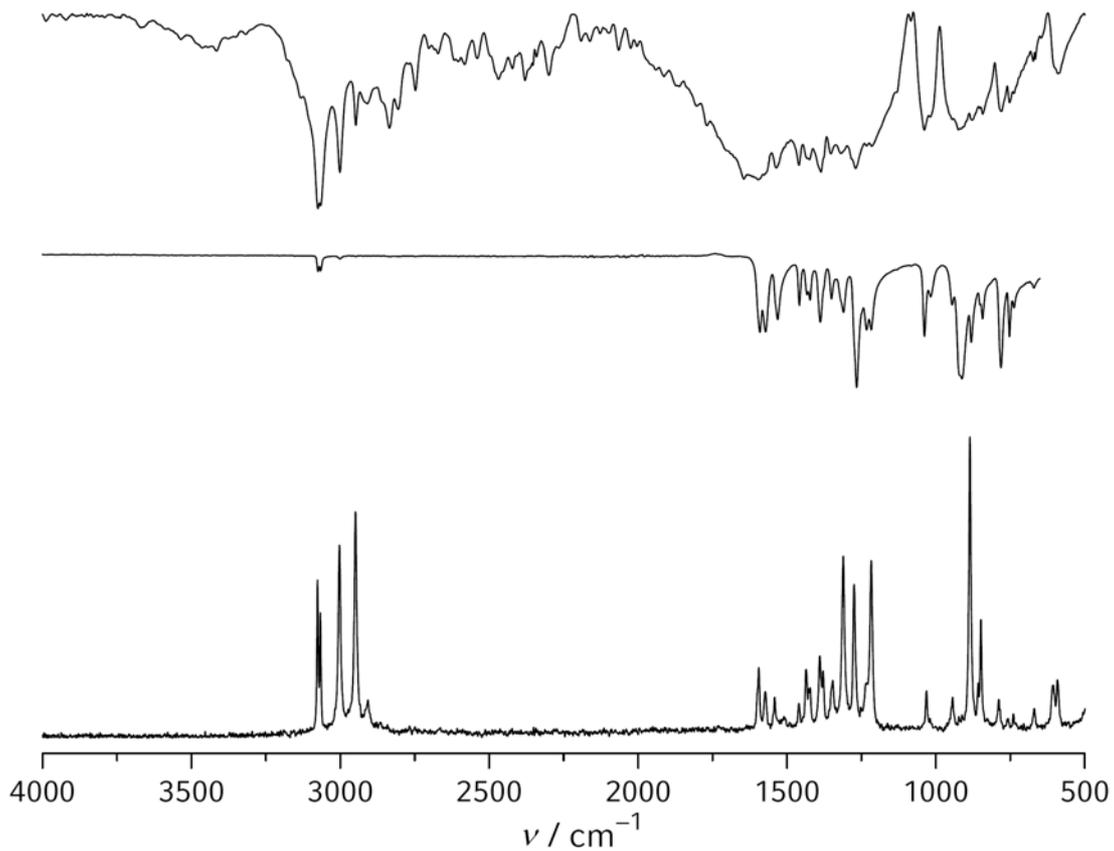
In der vorliegenden Arbeit wurden daher vorrangig Infrarot- und Raman-Spektroskopie genutzt, um die improvisierten explosiven Stoffe und Zubereitungen und deren Explosionsprodukte zu untersuchen. Für herkömmliche und kommerziell erhältliche Explosivstoffe existieren bereits viele Untersuchungen und Datenbanken über ihre spektralen Eigenschaften (z.B. <sup>[27]</sup>).

### 3.3.1. PETN und RDX

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Sekundärexplosivstoffe PETN und RDX wurden zusätzlich zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich in beiden Fällen eine überraschend hohe Reinheit der Produkte. Weder das im Falle von RDX erwartete Nebenprodukt HMX noch Produkte unvollständiger Nitrierung von Pentaerythritol konnten nachgewiesen werden. Die Schwingungsspektren der Verbindungen stehen im Einklang mit bereits veröffentlichten Spektren<sup>[26,27]</sup> und sind in den Abbildungen 11 und 12 gezeigt.



**Abbildung 11.** Schwingungsspektren von PETN  
Von oben nach unten: IR (KBr), IR (ATR) und Raman

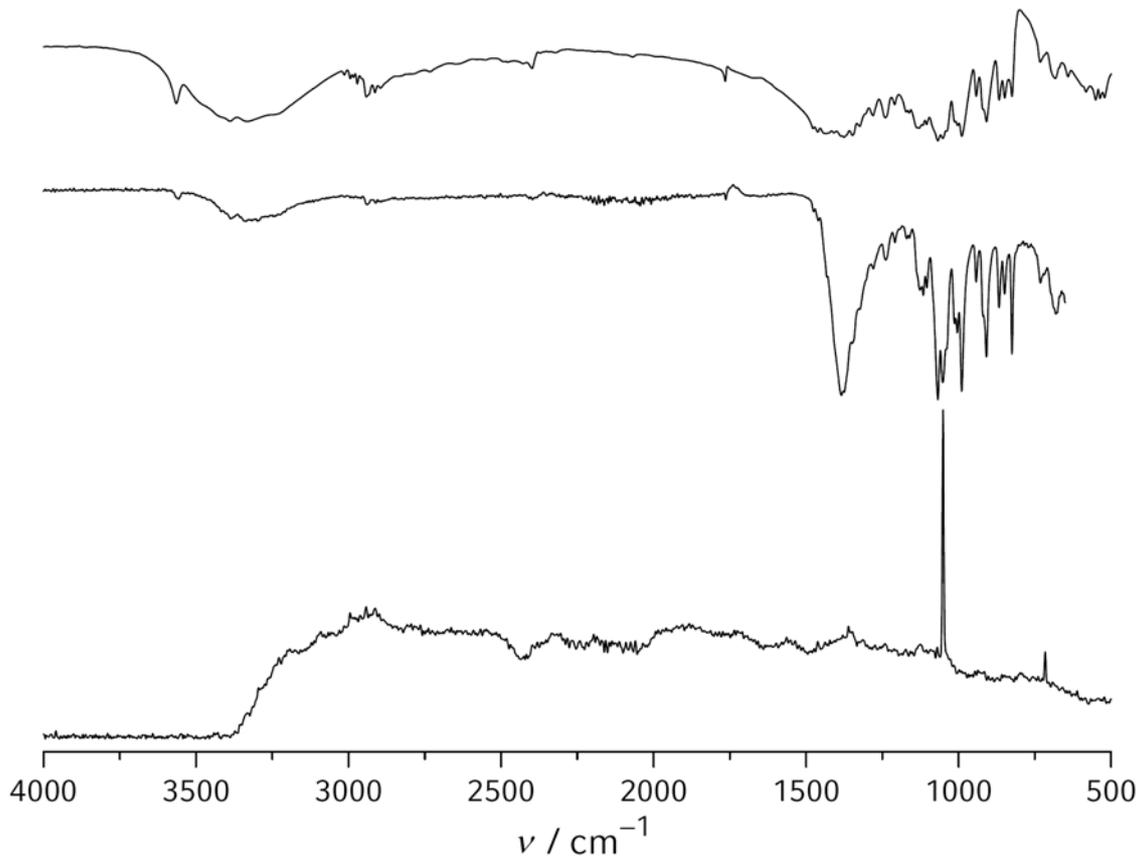


**Abbildung 12.** Schwingungsspektren von RDX  
Von oben nach unten: IR (KBr), IR (ATR) und Raman

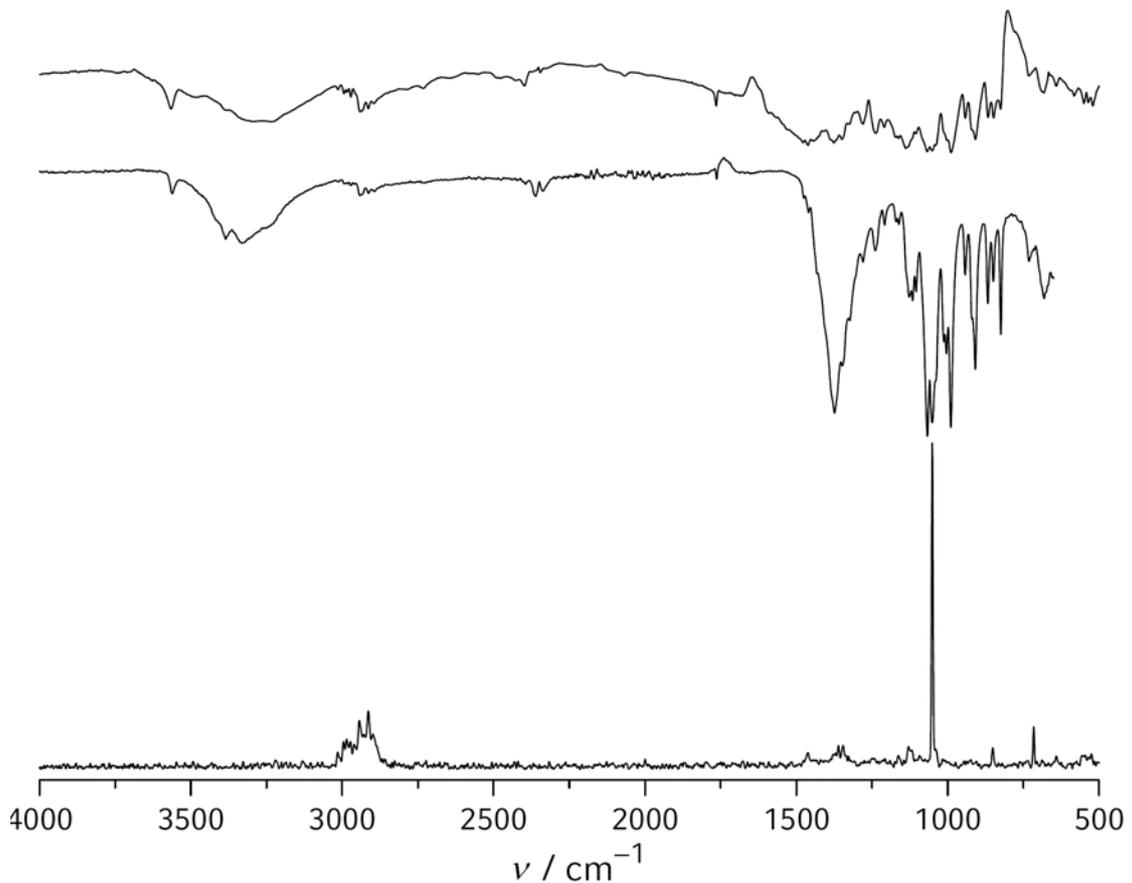
Detonationsprodukte von RDX und PETN wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht, zur Identifikation dieser Explosivstoffe an Tatorten von Sprengstoffanschlägen wird der Nachweis des unreaktierten Explosivstoffs herangezogen.<sup>[53]</sup>

### 3.3.2. Treibladungspulver

Von den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Treibladungspulvern zeigten lediglich die IR-Schwingungsspektren von Weiß- und Rotpulver signifikante Signale. Im Falle von Schwarzpulver zeigte sich, dass weder IR- noch Raman-Spektroskopie geeignete Methoden zur Identifikation der Zubereitung waren. Die Infrarotspektren von Rot- und Weißpulver zeigen im Wesentlichen die Banden von Saccharose (Abbildungen 13 und 14). Eine Unterscheidung von reiner Saccharose ist dabei nur anhand von IR-Spektren nicht möglich, Raman-Spektroskopie zeigt jedoch das Nitrat-Ion als intensive Bande bei  $1051\text{ cm}^{-1}$ . Daher sollte zur Identifikation von Treibladungspulvern der Nitrat-Nachweis z.B. mittels Spürpapier (z.B. Expray®, NSN 6665-01-554-8022) herangezogen werden.



**Abbildung 13.** Schwingungsspektren von Rotpulver  
Von oben nach unten: IR (KBr), IR (ATR) und Raman



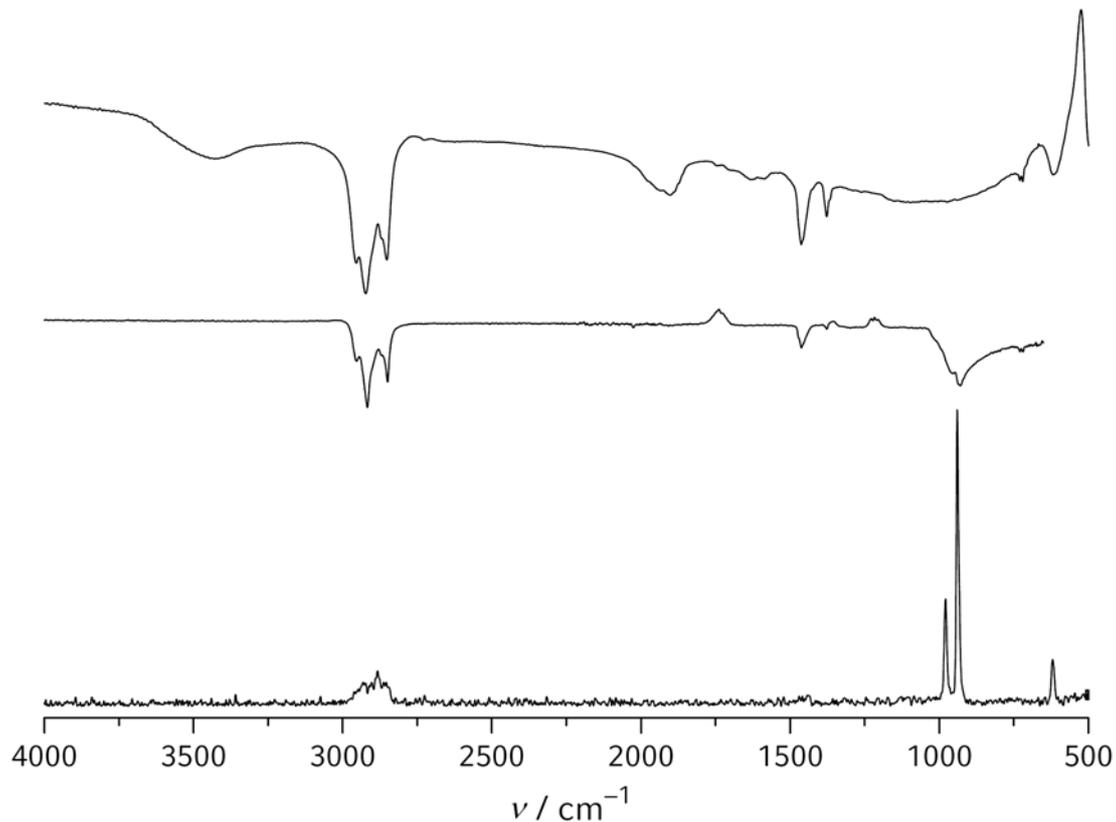
**Abbildung 14.** Schwingungsspektren von Weißpulver  
Von oben nach unten: IR (KBr), IR (ATR) und Raman

### 3.3.3. Improvised Explosive Filler

Die Zubereitungen von Kaliumchlorat mit verschiedenen Sorten Vaseline (*improvised explosive filler*) wurden direkt nach ihrer Zubereitung schwingungsspektroskopisch untersucht. Dabei zeigen sich in den Spektren Unterscheidungsmerkmale der einzelnen Zubereitungen: Die Zubereitung mit reiner Vaseline zeigt in Infrarotspektren drei Banden bei 2953, 2919 und 2850  $\text{cm}^{-1}$  (aus KBr: 2950, 2920 und 2850  $\text{cm}^{-1}$ ), deren stärkste Absorption in den aus Substanz vermessenen Proben etwa gleich stark wie die beiden verbreiterten Banden bei 955 und 936  $\text{cm}^{-1}$  (in KBr nicht erkennbar) ist (Abbildung 15). Im Raman-Spektrum zeigen sich neben gering intensiven Banden bei 2879  $\text{cm}^{-1}$  (etwa 2950–2850  $\text{cm}^{-1}$ ) drei weitere Banden bei 1088, 939 und 619  $\text{cm}^{-1}$ .

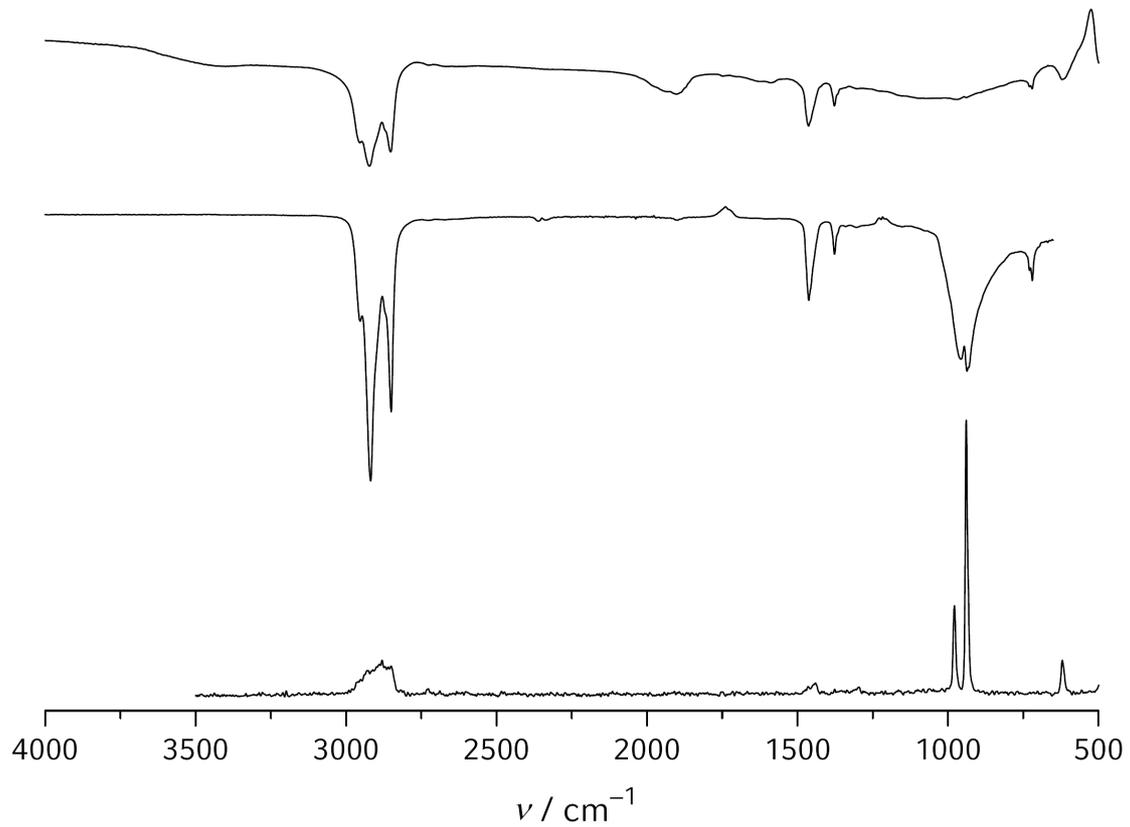
Die Zubereitung mit Handcreme zeigt in IR-Spektren aus Substanz die drei Banden bei 2950–2850  $\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zu den bei 955 und 935  $\text{cm}^{-1}$  beobachteten verbreiterten Banden deutlich stärker (etwa doppelt so stark), auch die bei der Zubereitung mit reiner Vaseline nur schwach beobachteten Banden bei 1462 und 1377  $\text{cm}^{-1}$  sind hier stärker (Abbildung 16). Im Raman-Spektrum der Zubereitung mit Handcreme sind die Banden zwischen 2950 und 2850  $\text{cm}^{-1}$  weniger stark strukturiert zu erkennen.

Mit Hilfe der ATR-Einheit aus Substanz vermessene Infrarotspektren der Zubereitung mit technischer Vaseline zeigen die zwischen 2950–2850  $\text{cm}^{-1}$  beobachteten Banden etwa halb so stark wie die breiteren zwei Banden bei 1462 und 1377  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 17). Die Zubereitung mit technischer Vaseline zeigt in Raman-Spektren einen ausgeprägten Fluoreszenzhintergrund, die Banden zwischen 2950 und 2850  $\text{cm}^{-1}$  sind allenfalls als Welle der Basislinie zu erkennen.

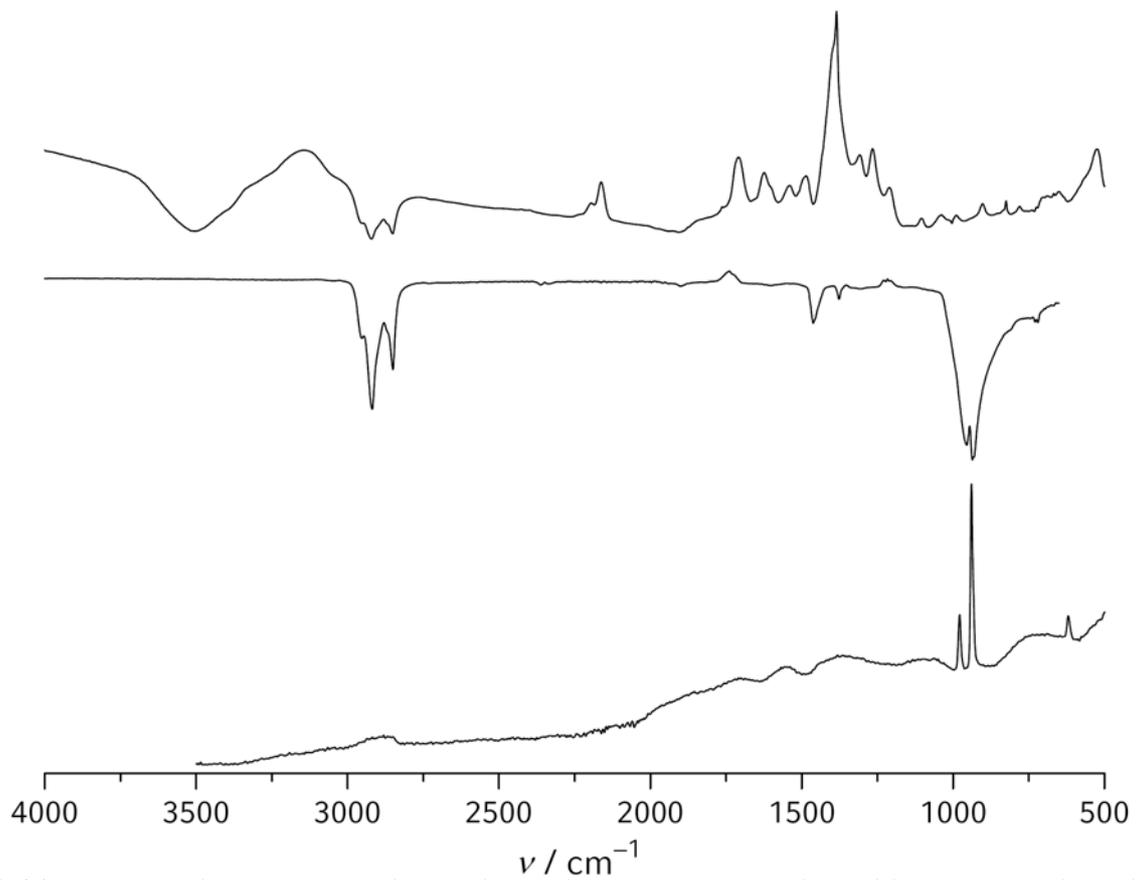


**Abbildung 15.** Schwingungsspektren der Zubereitung von Kaliumchlorat mit reiner Vaseline

Von oben nach unten: IR (KBr), IR (ATR) und Raman



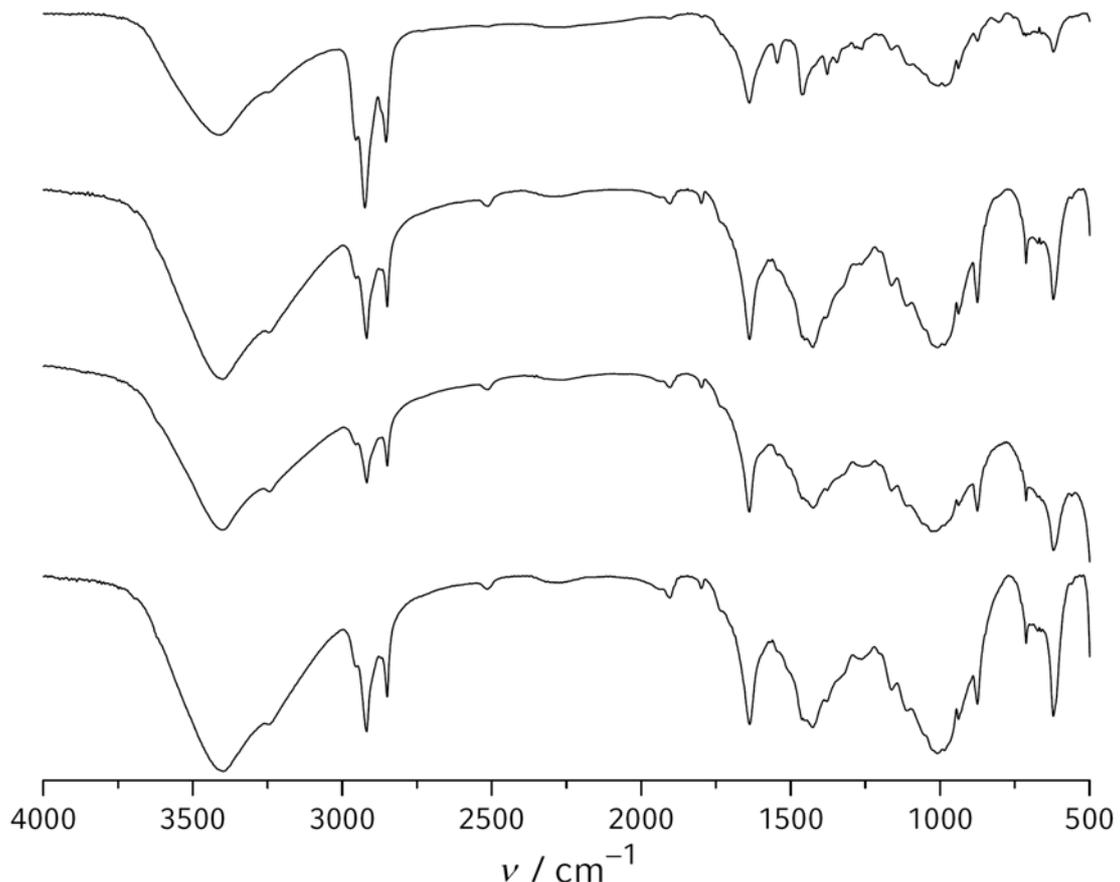
**Abbildung 16.** Schwingungsspektren der Zubereitung von Kaliumchlorat mit Handcreme  
Von oben nach unten: IR (KBr), IR (ATR) und Raman



**Abbildung 17.** Schwingungsspektren der Zubereitung von Kaliumchlorat mit technischer Vaseline

Von oben nach unten: IR (KBr), IR (ATR) und Raman

Die Rückstände der Explosionen in der Detonationskammer wurden mittels Waschen der unter der Probe befindlichen Metalloberfläche mit Aceton und Einengen des Eluats gesichert und infrarotspektroskopisch untersucht (Abbildungen 18 und 19). Die gesicherten Probenmengen erlaubten keine Raman-spektroskopische Untersuchung. Eine Unterscheidung der Proben anhand der Bandenlagen ist nicht eindeutig möglich.

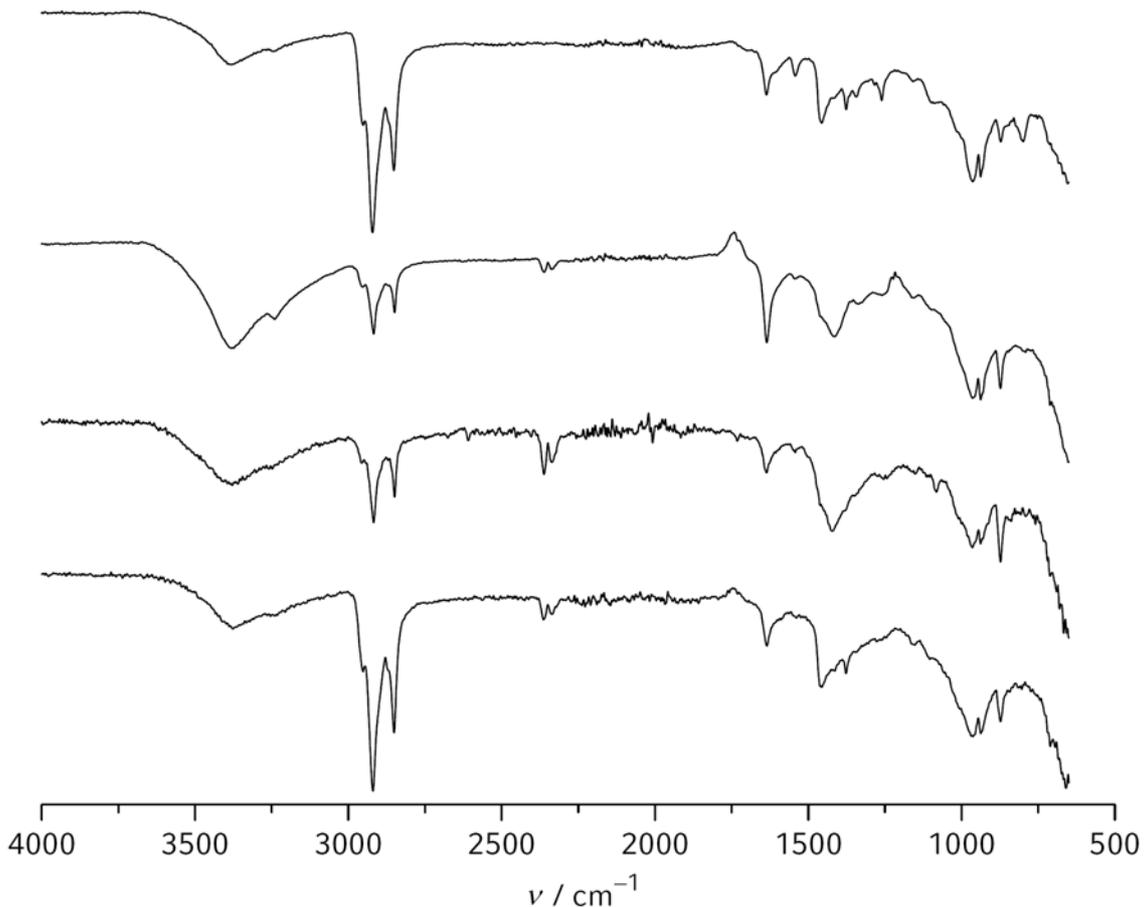


**Abbildung 18.** Infrarotspektren (KBr) der Explosionsrückstände der *improvised explosive filler*

Von oben nach unten: Eluat der Oberfläche vor der Explosion; Zubereitung mit reiner Vaseline; Zubereitung mit technischer Vaseline; Zubereitung mit Handcreme

Im Vergleich mit der vor der Explosion auf der Metalloberfläche gesicherten Vergleichsprobe (jeweils oberstes Spektrum in Abbildungen 18 und 19) zeigen sich lediglich Verbreiterungen der Banden bei ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  und sehr schwache Banden bei ca.  $2500\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Diese Banden sind jedoch viel zu schwach und aufgrund ihrer beachtlichen Breite zu ungenau anzugeben, um eine einwandfreie Identifikation des Explosivstoffs zu ermöglichen. Die Unterscheidung der verschiedenen Zubereitungen anhand dieser Spektren ist nicht möglich.

Die aus Substanz vermessenen Infrarotspektren der Explosionsrückstände (Abbildung 19) zeigen zwei Banden bei ca.  $2750\text{ cm}^{-1}$ . Die Stärke ihrer Absorption im Vergleich zu den drei Banden bei  $2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$  nimmt dabei in der Reihe Zubereitung mit Handcreme, mit reiner und mit technischer Vaseline zu. Zu einer einwandfreien Identifikation des Explosivstoffs ebenso wie zu einer eindeutigen Unterscheidung der einzelnen Zubereitungen scheint diese Beobachtung jedoch nicht auszureichen.



**Abbildung 19.** Infrarotspektren (ATR) der Explosionsrückstände der *improvised explosive filler*

Von oben nach unten: Eluat der Oberfläche vor der Explosion; Zubereitung mit reiner Vaseline; Zubereitung mit technischer Vaseline; Zubereitung mit Handcreme

Es bleibt daher festzuhalten, dass in den hier durchgeführten Versuchen die infrarotspektroskopischen Untersuchungen der Explosionsrückstände keine eindeutige Identifikation geschweige denn eine Unterscheidung der verwendeten explosiven Zubereitungen erlaubten. Untersuchungen mit Gaschromatographie oder Gaschromatographie-gekoppelter Massenspektrometrie sollten sowohl bei Untersuchungen der Zubereitungen als auch bei Untersuchungen der Rückstände eine einwandfreie Identifikation der verwendeten Vaseline ermöglichen.

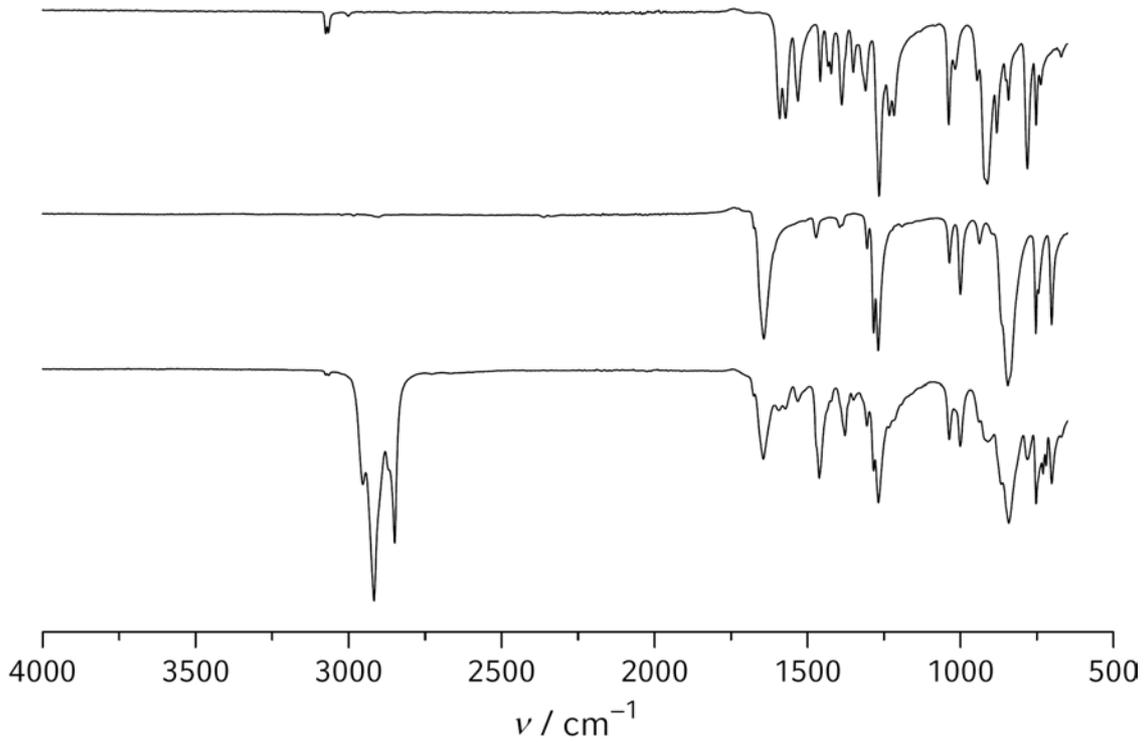
Die in den Experimenten zur Messung der Detonationsgeschwindigkeiten mehrfach beobachtete unvollständige Umsetzung der Zubereitungen (vgl. 3.4.) kann auch dafür verantwortlich gemacht werden, dass die Infrarotspektren der gesicherten Spuren auf der Metalloberfläche starke Ähnlichkeiten mit den Spektren der Zubereitungen aufweisen und eventuell die Konzentration der kondensierten Explosionsprodukte auf der Oberfläche aufgrund der unvollständigen Umsetzung der Zubereitungen für schwingungsspektroskopische Nachweise aus dem Aceton-Eluat viel zu gering war.

#### 3.3.4. Semtex und C-4

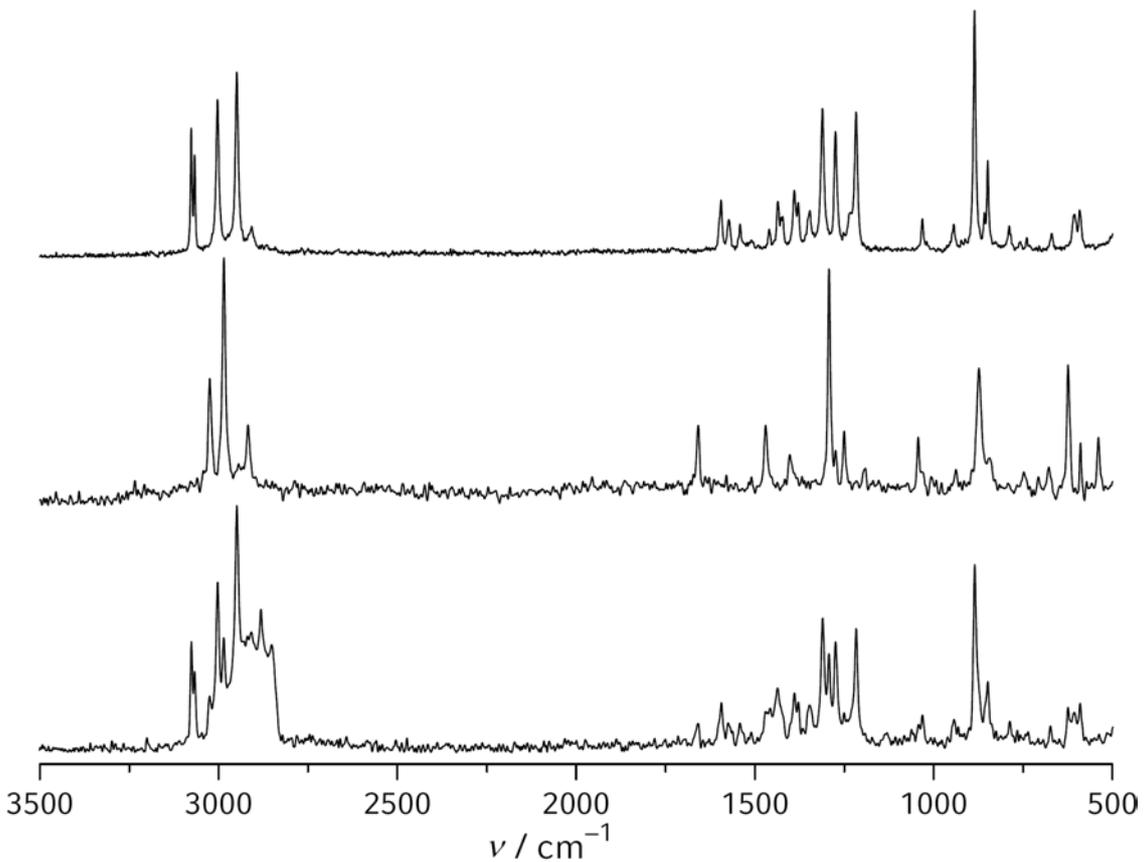
Die Zubereitungen Semtex und C-4 konnten mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie eindeutig voneinander unterschieden werden, auch die Unterscheidung der C-4-Zubereitungen mit unterschiedlichen Weichmachern war möglich.

Die Schwingungsspektren von Semtex zeigen wie erwartet die Banden von RDX und PETN, sowie die Banden der CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen bei ca. 3000–2800 cm<sup>-1</sup> (IR und Raman, Abbildungen 20 und 21). Die aus KBr-Presslingen aufgenommenen Infrarotspektren unterscheiden sich in den Stärken der Banden sehr. Anders als bei den mit der ATR-Einheit

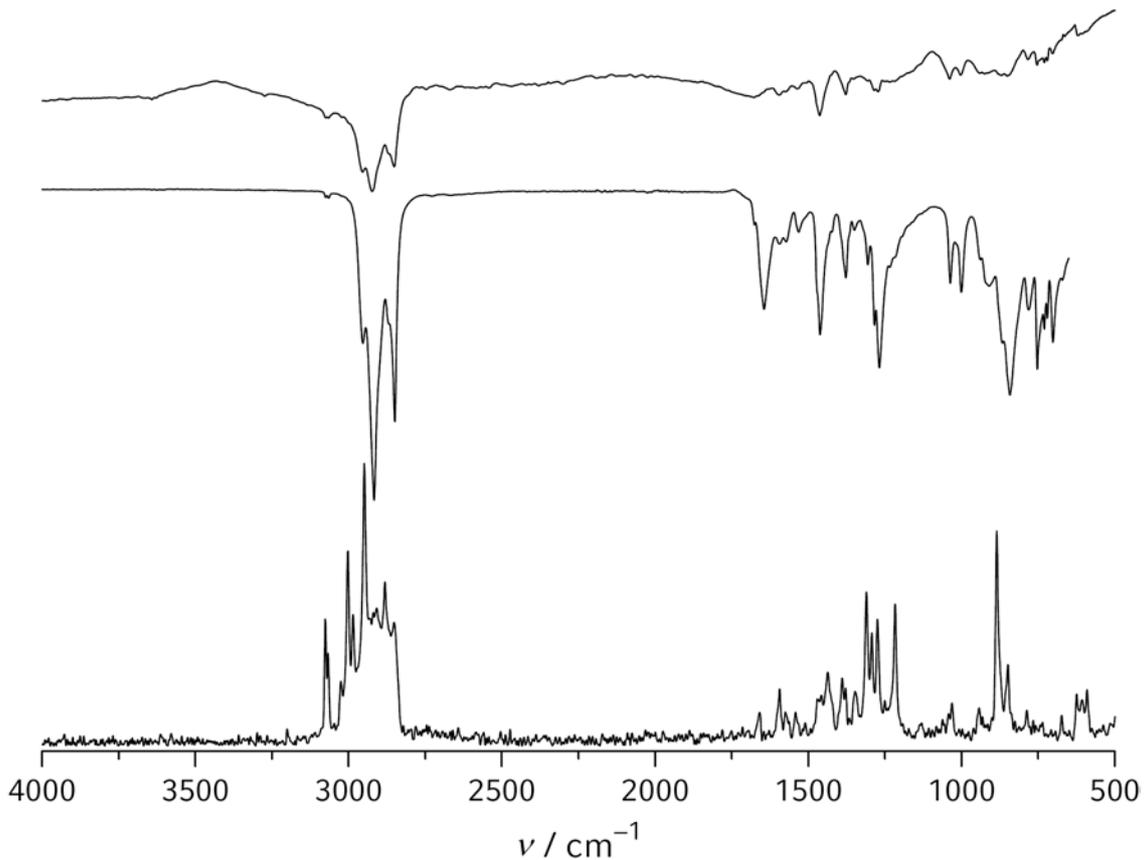
aufgenommenen Infrarotspektren erscheint hier die Bande bei  $1436\text{ cm}^{-1}$  als stärkste Bande nach den Banden der  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen (Abbildung 22).



**Abbildung 20.** Infrarotspektren von RDX (oben), PETN (Mitte) und Semtex (unten)  
Mit ATR-Einheit gemessen.



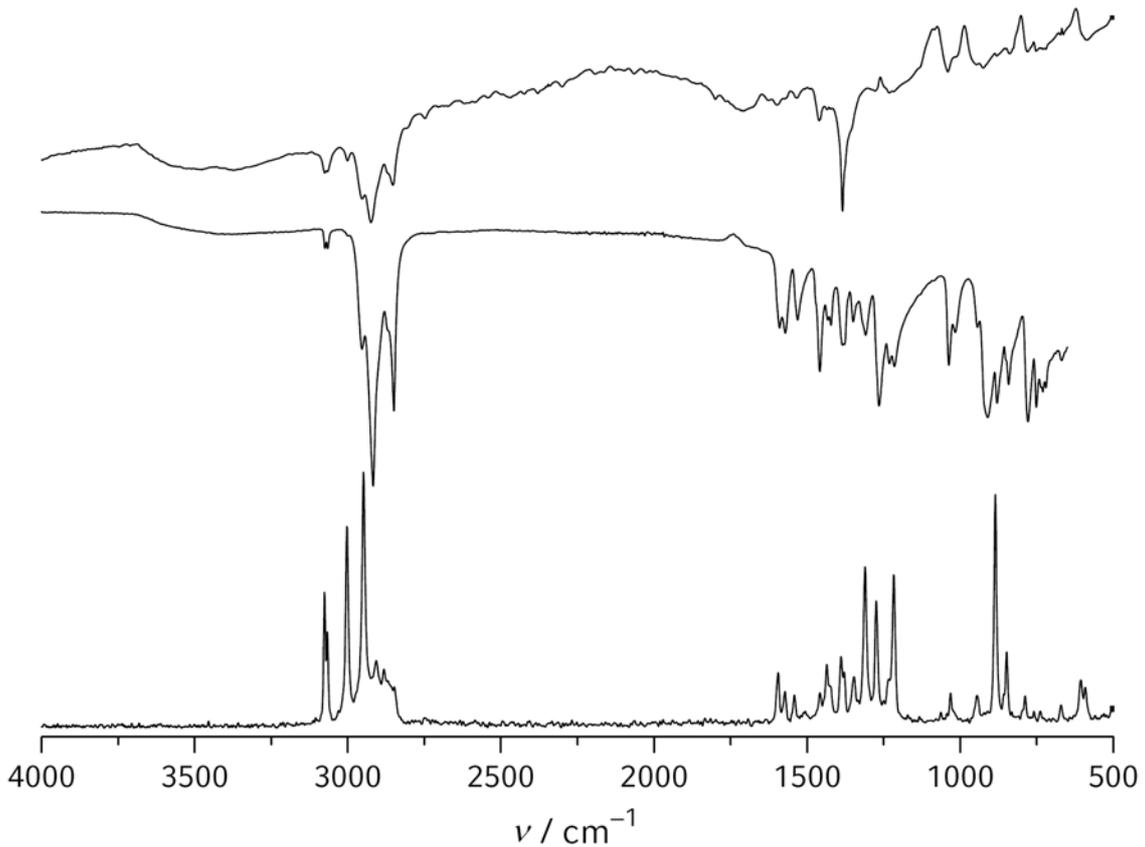
**Abbildung 21.** Raman-Spektren von RDX (oben), PETN (Mitte) und Semtex (unten)



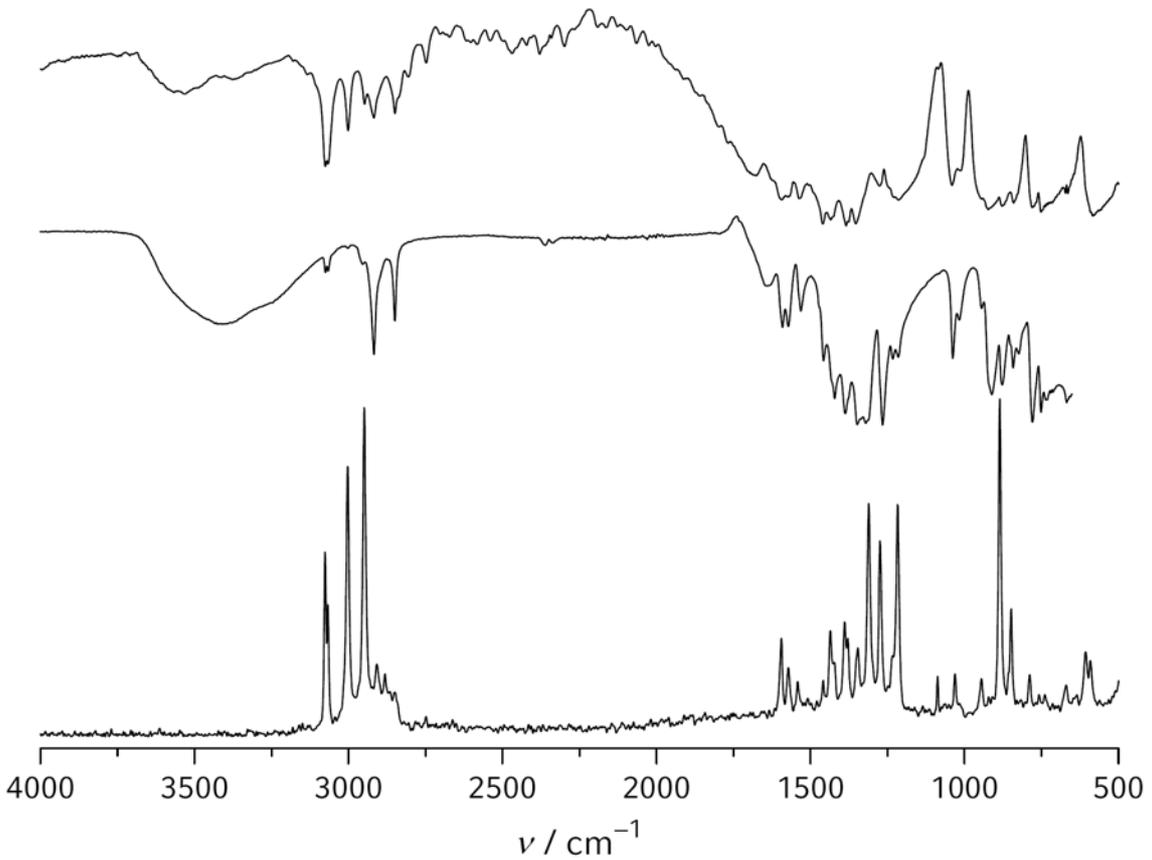
**Abbildung 22.** Schwingungsspektren von Semtex.  
Von oben nach unten: IR (KBr), IR (ATR) und Raman

Die aufgezeichneten Spektren ermöglichen eine eindeutige Unterscheidung der improvisierten Zubereitung von der handelsüblichen (z.B. Semtex-H<sup>[54, 55]</sup>) anhand der Unterschiede im Bereich von 3000–2800  $\text{cm}^{-1}$  und 1750–1500  $\text{cm}^{-1}$ , welche vermutlich auf den verwendeten Weichmacher zurückzuführen sind.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten improvisierten C-4-Zubereitungen sind schwingungsspektroskopisch unterscheidbar und unterscheiden sich von handelsüblichem C-4 an den Banden zwischen 3000 und 2800  $\text{cm}^{-1}$  und 848  $\text{cm}^{-1}$  (Raman)<sup>[54]</sup>. Die allein durch den Weichmacher verursachten Unterschiede drücken sich insbesondere in der Feinstruktur der Banden aus, welche im Bereich von 3000–2800  $\text{cm}^{-1}$  in Infrarotspektren besonders deutlich zutage treten (Abbildungen 23 und 24). Zu berücksichtigen ist jedoch, dass bei Felduntersuchungen mehrere Störstoffe in der untersuchten Probe enthalten sein können, welche ebenfalls Schwingungen im Bereich von 3000–2800  $\text{cm}^{-1}$  aufweisen (z.B. Wachs oder Handcreme) und damit die Aussagekraft der Schwingungsspektren beeinträchtigen können. Diese Störungen wurden jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht explizit untersucht.



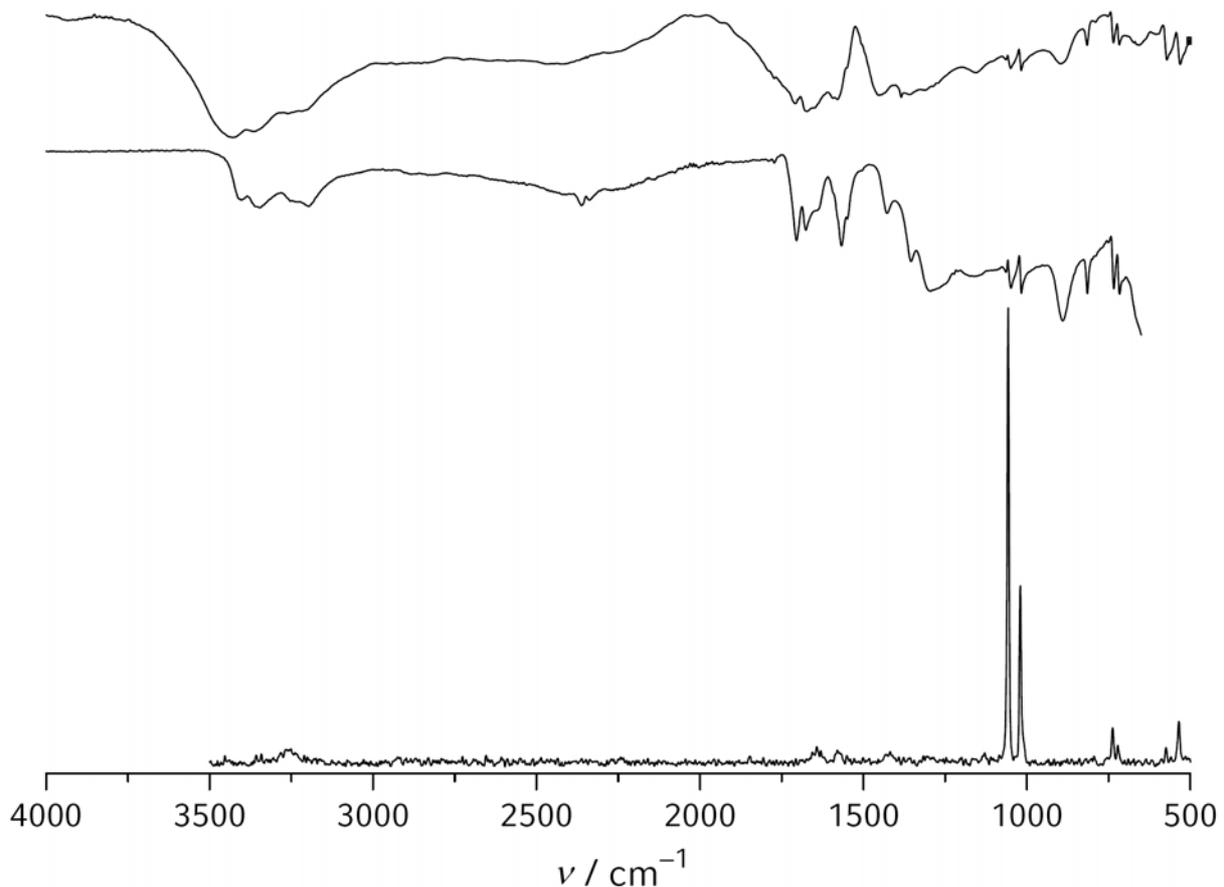
**Abbildung 23.** Schwingungsspektren von C-4 (Weichmacher reine Vaseline)  
Von oben nach unten: IR (KBr), IR (ATR) und Raman



**Abbildung 24.** Schwingungsspektren von C-4 (Weichmacher Formenbau-Plastilin)  
Von oben nach unten: IR (KBr), IR (ATR) und Raman

### 3.3.5. Harnstoffnitrat und Ammoniumnitrat-Aluminium

Das durch Umsetzung von Harnstoff mit stöchiometrischen Mengen an Salpetersäure erhaltene Harnstoffnitrat zeigt die literaturbekannten Schwingungsspektren (Abbildung 25).<sup>[56]</sup> Die Banden der Infrarotspektren bei  $1379\text{ cm}^{-1}$  werden als Hinweis auf das Vorliegen eines Nitrat-Salzes, die Banden bei  $1706$  und  $1576\text{ cm}^{-1}$  als charakteristische Banden des Harnstoff-Kations gedeutet. Das Raman-Spektrum der Verbindung zeigt zwei intensive Banden bei  $1056$  und  $1020\text{ cm}^{-1}$ , wovon erstere der symmetrischen Deformation des Nitrat-Anions und letztere der symmetrischen Deformation des Harnstoff-Kations zuzuordnen ist. In  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren zeigt sich in deuteriertem Wasser eine breite Resonanz bei  $4.80\text{ ppm}$ , in  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzspektren in deuteriertem Wasser zeigt sich das Nitrat-Ion in einer scharfen Resonanz bei  $-6\text{ ppm}$ , die Resonanz der Stickstoffkerne der Amin-Funktionalitäten wird verbreitert bei  $-304\text{ ppm}$  beobachtet.



**Abbildung 25.** Schwingungsspektren von Harnstoffnitrat  
Von oben nach unten: IR (KBr), IR (ATR) und Raman

Analyse der Zubereitung aus Ammoniumnitrat und Aluminium-Bronzepulver mit Hilfe der Raman-Spektrometrie erbrachte keine auswertbaren Ergebnisse, da die untersuchte Probe stark reflektierend aufgrund der fein verteilten Aluminiumpartikel war. Dies erklärt auch, warum infrarotspektrometrische Untersuchungen der Zubereitung aus Substanz keine auswertbaren Ergebnisse erbrachten. Aus Kaliumbromid-Presslingen aufgezeichnete Infrarotspektren der Zubereitung zeigen die charakteristischen Schwingungen des Ammoniumkations bei  $3123$  und  $3033\text{ cm}^{-1}$  und des Nitrat-anions bei  $1377\text{ cm}^{-1}$  als stärkste Banden. Das Spektrum ist dem Infrarotspektrum von reinem Ammoniumnitrat vergleichbar.

### 3.4. Empfindlichkeitsuntersuchungen

Tabelle 5 zeigt die Empfindlichkeiten der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen improvisierten Explosivstoffe gegenüber Schlag, Reibung, elektrostatischer Entladung und thermischer Belastung. Dabei wurden für die plastischen Explosivstoffzubereitungen *Improvised Explosive Filler*, Semtex und C-4 aus naheliegenden Gründen keine Korngrößen bestimmt.

Für handelsübliches PETN und RDX werden Empfindlichkeiten von  $E_{dr}(\text{PETN}) = 3 \text{ J}$ ,  $E_{dr}(\text{RDX}) = 7.5 \text{ J}$ ,  $F_r(\text{PETN}) = 60 \text{ N}$ ,  $F_r(\text{RDX}) = 120 \text{ N}$  und  $E_{el}(\text{PETN}) = 0.19 \text{ J}$ ,  $E_{el}(\text{RDX}) = 0.15 \text{ J}$  angegeben.<sup>[29, 57]</sup> Die Messwerte der vorliegenden Arbeit liegen knapp unterhalb der bekannten Literaturwerte, dabei ist jedoch zu beachten, dass die Literaturwerte eventuell nicht nach BAM-Methoden sondern nach anderen Methoden mit anderem experimentellen Aufbau und bei anderen Korngrößen bestimmt worden sind. Die Treibladungspulver Schwarz-, Rot- und Weißpulver zeigen keine Reibeempfindlichkeit und nur im Falle von Schwarzpulver Schlagempfindlichkeit. Die *Improvised Explosive Filler*-Zubereitungen zeigen in Abhängigkeit vom verwendeten Weichmacher eine Zunahme der Empfindlichkeit in der Reihe technische Vaseline, Handcreme und reine Vaseline (vgl. auch Abschnitt 3.5 weiter unten).

Die Schlagempfindlichkeit von Semtex ist, vermutlich aufgrund des PETN-Anteils, erheblich höher als von den C-4-Zubereitungen. Harnstoffnitrat ist unempfindlich gegen Schlag und Reibung und daher als explosionsfähige Substanz anzusehen. Die Aluminium-Ammoniumnitrat-Zubereitung ist reibeempfindlich aber nicht schlagempfindlich, im untersuchten Temperaturbereich bis 400 °C konnte keine exotherme Zersetzung beobachtet werden.

**Tabelle 5.** Empfindlichkeitsdaten der improvisierten Explosivstoffe

	Korngröße ( $\mu\text{m}$ )	$E_{dr}$ (J)	$F_r$ (N)	$E_{el}$ (J)	DSC (°C) (endotherm)	(exotherm)
PETN	< 100	3	120	0.1	136	179
RDX	> 100	7	192	0.33	204	209
Schwarzpulver	> 1000	10	> 360	3	130, 330	323
Rotpulver	> 1000	> 40	> 360	> 4.5	130, 157, 358	202
Weißpulver	> 1000	> 40	324	2	132, 147, 177	327
<i>Improvised Explosive Filler</i>						
- mit Vaseline, rein	n.a.	15	60	0.3	339	356
- mit Vaseline, technisch	n.a.	25	80	0.4		339
- mit Handcreme	n.a.	30	72	0.8	354–361	
Semtex	n.a.	5	>360	1.1	131, 200	206
C-4 (Vaseline)	n.a.	40	160	0.45	203	205
C-4 (Plastilin)	n.a.	65	216	1.1	203	205
Harnstoffnitrat	> 500	> 40	> 360	2.5	76, 299	151
Aluminium- Ammoniumnitrat	> 100	40	240	2.5	53–57, 129–131, 169– 174, 245–258, 261–265	

Untersuchungen mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie zeigten bei den Treibladungspulvern einen endothermen Phasenübergang 130–132 °C, nur im Falle von Schwarzpulver wird das Schmelzen von Kaliumnitrat (330 °C) beobachtet. Die Treibladungspulver Schwarz-, Rot- und Weißpulver zersetzen sich exotherm bei Temperaturen oberhalb 323 °C (Schwarzpulver), 327 °C (Weißpulver) und 202 °C (Rotpulver). Dabei wird im Falle von Schwarzpulver kein scharfer Zersetzungspunkt beobachtet, vielmehr zeigen sich zwei breite exotherme Signale, welche aber auch als einzelnes verbreitertes Signal, welches von einem endothermen Signal bei ca. 330 °C (Schmelzen von Kaliumnitrat) überlagert wird, gedeutet werden können. Wie erwartet, setzt die Zersetzung von Rotpulver aufgrund katalytischer Effekte des enthaltenen Eisenoxids bei niedrigerer Temperatur als bei Weißpulver ein. Die Zersetzungstemperatur der Zubereitung Semtex ist gegenüber den Zersetzungstemperaturen der reinen energetischen Komponenten RDX (209 °C) und PETN (179 °C) deutlich erhöht (206 °C). Die Zersetzungstemperaturen der C-

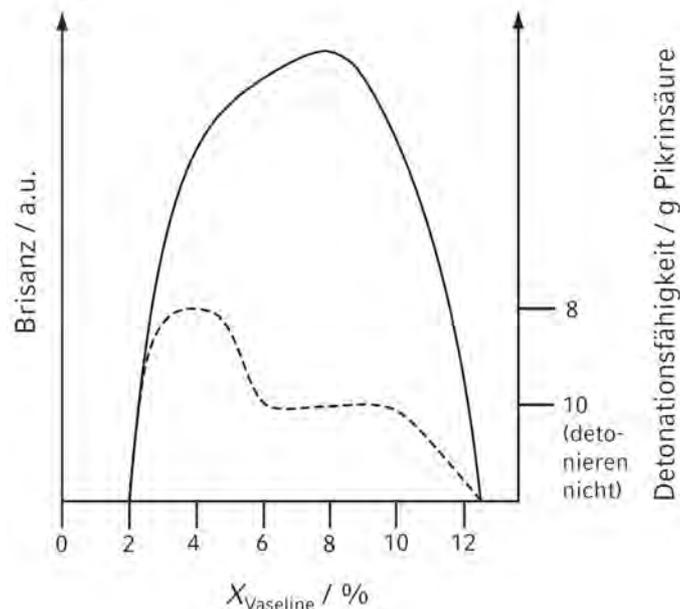
4-Zubereitungen weichen kaum von der Zersetzungstemperatur von RDX ab, damit kann die bei Semtex beobachtete thermische Stabilisierung der Zubereitung auf Wechselwirkungen zwischen PETN und RDX zurückgeführt und Einflüsse des hier verwendeten Weichmachers ausgeschlossen werden.

### 3.5. Detonationsgeschwindigkeiten

Es wurde versucht, die Detonationsgeschwindigkeiten der *Improvised Explosive Filler*-Zubereitungen experimentell mit optischen Methoden (s. Kapitel „Hintergrund“) zu bestimmen.

Binäre Mischungen von Kaliumchlorat oder Natriumchlorat mit Vaseline wurden bereits 1929 an der Chemisch-Technischen Reichsanstalt untersucht.<sup>[58]</sup> Es zeigte sich, dass die Brisanz der Zubereitungen bei Vaseline-Anteilen von etwa 7 % maximal, gleichzeitig die Initiierung deutlich erschwert war (Abbildung 26).<sup>[59]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden nach<sup>[22]</sup> Zubereitungen von Kaliumchlorat mit 20 % reiner Vaseline, 9 % technischer Vaseline und 13 % Handcreme dargestellt und zu detonieren versucht. Obwohl alle drei Zubereitungen in Fallhammer-Untersuchungen Schlagempfindlichkeit in Gestalt explosiver Zersetzung zeigten, konnten Ladungen mit einem Durchmesser von 13 cm nicht mit Verstärkerladungen von bis zu 2 g PETN zur Detonation gebracht werden. Zwar wird nach<sup>[58]</sup> höchstens für die Zubereitung mit 9 % technischer Vaseline Detonierbarkeit erwartet, jedoch könnte der experimentell gewählte Ladungsdurchmesser zu gering sein. Damit war die Detonationsgeschwindigkeit der Zubereitungen unter den gegebenen experimentellen Möglichkeiten nicht bestimmbar.

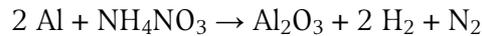


**Abbildung 26.** Brisanz und Detonationsfähigkeit von Kaliumchlorat-Vaseline-Zubereitungen.

Gestrichelte Linie: Detonationsfähigkeit (als Masse der zur Initiierung nötigen Menge Pikrinsäure), durchgezogene Linie: Brisanz (nach<sup>[59]</sup>).

Zwar wurde in einem Versuch (Zubereitung aus Kaliumchlorat und Handcreme) eine Detonationsgeschwindigkeit von 1538 m/s gemessen, jedoch muss dieser Wert als fehlerhaft angesehen werden, da keine vollständige Detonation beobachtet werden konnte. Damit wurde experimentell gefunden, dass die Zubereitungen nach<sup>[22]</sup> unter Umständen einen zu hohen Weichmacher-Anteil aufweisen, um effektiv in kleinerem Maßstab detonierbar zu sein.

Explosive Zubereitungen von Ammoniumnitrat mit Aluminium sind mit weiteren Zusätzen als Ammonale bekannt. Für die binäre Mischung ohne weitere Zusätze wird eine Detonationstemperatur von 5400 °C bei einer Detonationsenthalpie von  $-9.837$  kJ/kg nach



frei.<sup>[59]</sup> Allerdings können Chlor-Spuren im Ammoniumnitrat die ohnehin stattfindende und die Wirkung der Ladung herabsetzende Oxidation von Aluminium beschleunigen. Die Detonationsgeschwindigkeit der Zubereitung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht experimentell untersucht.

### 3.6. Fazit

Die Synthesen von PETN, RDX und Harnstoffnitrat nach frei zugänglichen Quellen<sup>[22-24]</sup> erbrachte die Produkte in sehr reiner Form. Durch unreine Reaktanten verursachte charakteristische Verunreinigungen wurden dabei in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht, könnten aber Ziel zukünftiger Untersuchungen sein und wertvolle Beiträge zur Identifikation bestimmter Explosivstoff-Hersteller bzw. ihrer Methoden und Reaktanten liefern.

Die Treibladungspulver Schwarzpulver, Rotpulver und Weißpulver konnten hinsichtlich ihrer Empfindlichkeiten untersucht und mit Ausnahme von Schwarzpulver schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Dabei war eine eindeutige Unterscheidung von Weiß- und Rotpulver nicht möglich, die Verwendung von Spürpapieren bleibt somit weiterhin notwendig.

Die Zubereitung aus Ammoniumnitrat und Aluminium-Bronzepulver war nur mittels Infrarotspektroskopie aus Kaliumbromid-Presslingen untersuchbar, lediglich die Komponente Ammoniumnitrat konnte identifiziert werden. Die Identifikation der Metallkomponente ist zwar optisch, nicht jedoch eindeutig möglich.

Die nach<sup>[22]</sup> zubereiteten *Improvised Explosive Filler* wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert und konnten anhand der Bandenstärken in Infrarot-Spektren unterschieden werden, diese Unterscheidungsmerkmale sind jedoch für eine eindeutige Identifikation der Weichmacher insbesondere in den im Ernstfall zu erwartenden verunreinigten Proben nicht hinreichend. Die Zubereitungen zeigten unzureichende Detonierbarkeit, weshalb eine Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeiten mit den gegebenen Mitteln nicht möglich war. Die Analyse der Detonationsrückstände mittels Infrarotspektroskopie zeigte hauptsächlich die Spektren der unreaktierten Zubereitungen, eine Unterscheidung der verwendeten Weichmacher war dabei nicht möglich.

Die Komposit-Explosivstoffe Semtex und C-4 waren in Schwingungsspektren gut unterscheidbar, wobei insbesondere die Infrarot-Spektroskopie gute Dienste leistete. Die im Bereich von  $3000\text{--}2800$   $\text{cm}^{-1}$  gefundenen Merkmale liegen allerdings in einem spektralen Bereich, in welchem auch Banden von zahlreichen möglichen Verunreinigungen zu erwarten sind. Daher dürfte die Identifikation der unreaktierten Explosivstoffe z.B. in noch nicht oder unvollständig detonierten Ladungen eindeutigere Ergebnisse als die Spurenanalyse aus Detonationsrückständen erbringen. Auch die Kombination der schwingungsspektroskopischen Analyse mit einer vorherigen z.B. chromatographischen Auftrennung der gesicherten Spur könnte eindeutige Aussagen über die Komponenten des Komposit-Explosivstoffes erlauben.

Die Empfindlichkeitsdaten aller untersuchten improvisierten Explosivstoffe wurden bestimmt.

Weitere Untersuchungen, insb. der Explosionsrückstände der IEDs, scheinen mit anderen Analysemethoden wie z.B. der Massenspektrometrie erfolgversprechend. Die schwingungsspektroskopischen Methoden sind zwar besonders für die Standoff-Detektion explosiver Ladungen interessant, die hier untersuchten Verfahren erwiesen sich aber als nicht aussagekräftig genug für die Spurenanalyse von Detonationsrückständen.

Ebenfalls nicht in dieser Arbeit untersucht aber dennoch von hohem Wert wären Untersuchungen zur Gewinnung von Explosivstoffen aus Fundmunition. Dabei könnten

Daten über die gefundenen Markierungen Rückschlüsse auf Hersteller und unter Umständen sogar auf das grobe Fundgebiet der Munition geben.

### 3.7. Experimenteller Teil

Infrarotspektren wurden sowohl aus Kaliumbromid an dem arbeitskreiseigenen *Perkin Elmer Spectrum One* FTIR-Spektrometer mit Caesiumiodid-Strahlteiler ( $7800\text{--}220\text{ cm}^{-1}$ ), als auch aus Substanz an dem institutseigenen *Perkin Elmer Spectrum BX*-FTIR-Gerät mit *Smiths DuraSamplIR*-ATR-Einheit vermessen.

#### 3.7.1. PETN

Nach <sup>[23]</sup> wurde Schwefelsäure (konz., 25 mL, 0.9 mol) unter Kühlung mit dem Eis-Salz-Kältebad zu Salpetersäure (65 %ig, 34 mL, 0.48 mol) gegeben. Bei  $-5$  bis  $0\text{ °C}$  wurde binnen 30 Minuten Pentaerythritol (10.0 g, 74 mmol) zugegeben. Die viskose Lösung wurde zunächst zehn Minuten bei  $0\text{ °C}$ , dann 25 Minuten bei  $45\text{ °C}$  gerührt. Die reaktionslösung wurde zu Eis (450 mL) gegeben. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und nach Waschen mit Wasser (200 mL) und gesättigter Natriumcarbonatlösung (150 mL) in  $50\text{ °C}$  warmem Aceton (200 mL) gelöst, nichtlösliche Komponenten wurden abfiltriert. Die Lösung wurde zu Eis (600 mL) gegeben, das als farbloser Feststoff auskristallisierende Produkt wurde abfiltriert und über Blaugel getrocknet. Es wurden 18.9 g (81 %) PETN erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.86$  (s, CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 70.9$  (CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -46$  (ONO<sub>2</sub>) ppm.

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 1643 s, 1472 w, 1395 vw, 1305 w, 1284 m, 1036 w, 1000 m, 938 w, 854 vs, 754 m, 746 w, 702 m.

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3641 w, 3626 w, 3446 vw, 3274 w, 3024 m, 2984 m, 2903 m, 2767 vw, 2661 w, 2559 w, 2538 w, 2402 w, 2324 w, 1644 vs, 1508 m, 1471 s, 1395 s, 1303 s, 1283 vs, 1269 vs, 1190 m, 1037 s, 1003 s, 939 s, 847 vs, 753 s, 701 s, 618 s, 457 m.

Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3025 (49), 2985 (100), 2917 (27), 1658 (27), 1469 (28), 1403 (18), 1291 (92), 1275 (19), 1251 (28), 1194 (12), 1043 (27), 1029 (11), 938 (13), 872 (50), 840 (16), 675 (15), 624 (56), 589 (28), 539 (26), 459 (20), 279 (24), 258 (22), 229 (44).

DSC (Kristalle):  $F_p$ :  $136\text{ °C}$ , Zersetzungspunkt:  $> 179\text{ °C}$

$E_{dr} = 3\text{ J}$  ( $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ),  $F_r = 120\text{ N}$ ,  $E_{el} = 0.1\text{ J}$

#### 3.7.2. RDX

Nach <sup>[24]</sup> wurde Hexamethylentetramin (12.0 g, 86 mmol) unter Kühlung mit einem Ethanol-Trockeneis-Kältebad bei  $-35$  bis  $-15\text{ °C}$  zu Salpetersäure (100 %ig, 90 mL, 2.2 mol) gegeben. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktionslösung 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende Suspension wurde zu einer mit einem Ethanol-Trockeneis-Kältebad gekühlten Suspension von Natriumnitrit (1.23 g, 18 mmol) in Salpetersäure (65 %ig, 6 mL, 94 mmol) gegeben, die Temperatur der Suspension wurde dabei zwischen  $50$  und  $70\text{ °C}$  gehalten. Die Suspension wurde 40 Minuten bei  $70\text{ °C}$  gerührt und dann zunächst auf Raumtemperatur, dann mit dem Eisbad auf  $5\text{ °C}$  abgekühlt. Die Suspension wurde zu Eis (300 mL) gegeben und der entstehende Niederschlag abfiltriert und nach Waschen mit Wasser (120 mL) über Blaugel getrocknet. Es wurden 15.6 g (82 %) RDX als farblose Kristalle erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.96$  (s, CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 60.7$  (CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -38$  (NNO<sub>2</sub>) ppm.

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3074 w, 3066 w, 2998 vw, 1591 m, 1572 m, 1531 m, 1458 m, 1433 w, 1422 w, 1388 m, 1351 w, 1310 m, 1266 vs, 1233 m, 1217 m, 1038 m, 1018 w, 946 w, 912 s, 882 m, 843 m, 781 s, 753 m, 738 w, 671 vw.

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3074 s, 3065 s, 3001 s, 2947 m, 2912 m, 2835 m, 2802 m, 2747 w, 2672 w, 2582 w, 2540 w, 2468 w, 2421 w, 2373 w, 2298 w, 2161 vw, 2065 w, 2021 w, 1598 s,

1569 s, 1533 s, 1459 s, 1421 s, 1380 vs, 1355 vs, 1316 s, 1266 s, 1229 s, 1212 s, 1038 s, 1015 s, 916 s, 875 s, 836 s, 780 s, 749 s, 735 s, 669 s, 584 s.

Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3076 (42), 3066 (31), 3020 (60), 2948 (73), 1594 (21), 1572 (13), 1541 (10), 1458 (9), 1435 (21), 1388 (26), 1346 (18), 1310 (61), 1274 (51), 1216 (61), 1031 (31), 944 (11), 885 (100), 848 (35), 788 (11), 670 (7), 606 (18), 590 (17), 489 (14), 463 (27), 414 (16), 347 (35), 226 (34).

DSC (Kristalle):  $F_p$ : 204 °C, übergehend in Zersetzungspunkt: 209 °C

$E_{dr} = 7 \text{ J}$  (> 100  $\mu\text{m}$ ),  $F_r = 192 \text{ N}$ ,  $E_{el} = 0.33 \text{ J}$

### 3.7.3. Treibladungspulver

#### a. Schwarzpulver

Nach <sup>[22]</sup> wurden Aktivkohle (46.5 g), Kaliumnitrat (236 g) und Schwefel (27.8 g) mit Wasser (240 mL) vermengt und eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich erste Dampfblasen in der Suspension zeigten. Es wurde darauf geachtet, dass der Siedepunkt der Suspension nicht erreicht wurde. Die Suspension wurde zu Ethanol (800 mL) gegeben und filtriert. Der Filtrerrückstand wurde in einem Tuch gepresst, mit einem Sieb granuliert und über Zellstoff getrocknet. Es wurden 262.9 g Schwarzpulver erhalten.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1372 s, 824 vs.

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2733 s, 2398 s, 1765 s, 1687 s, 1505 vs, 1448 vs, 1378 vs, 1286 s, 1247 s, 995 m, 824 s, 776 w.

Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3433 (7), 3193 (100), 3096 (97).

DSC:  $F_p$ : 130 °C (Schwefel), Zersetzung: 323 °C, übergehend in Schmelzen bei 330 °C und weitere Zersetzung bei 332 °C

$E_{dr} = 10 \text{ J}$  (> 1000  $\mu\text{m}$ ),  $F_r > 360 \text{ N}$ ,  $E_{el} = 3 \text{ J}$

#### b. Rotpulver

Nach <sup>[22]</sup> wurden Kaliumnitrat (63.3 g) und Zucker (39.5 g) in Wasser (70 mL) gelöst und gelinde erwärmt. Die Lösung wurde mit Eisen(III)oxid (1.55 g) versetzt und die resultierende Suspension bis zu einem viskosen Gemenge eingengt. Das Gemenge wurde auf einer glatten Metalloberfläche in einer etwa 3 mm dicken Schicht ausgestrichen und über Nacht an der Raumluft getrocknet. Die rötliche Masse wurde in noch leicht feuchtem Zustand mit einem Sieb granuliert und über Zellstoff getrocknet. Es wurden 93.5 g Rotpulver erhalten.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3385 vw, 3336 vw, 1475 vw, 1458 vw, 1384 vs, 1346 s, 1324 m, 1279 w, 1237 w, 1206 w, 1170 w, 1159 w, 1125 m, 1116 m, 1103 m, 1068 vs, 1052 vs, 1008 s, 1002 s, 990 vs, 942 m, 909 s, 867 m, 849 m, 825 s, 731 m, 682 m.

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3564 m, 3383 s, 3333 s, 3238 s, 2971 m, 2941 s, 2913 m, 2890 m, 2728 w, 2638 w, 2487 w, 2476 w, 2425 w, 2398 w, 2319 vw, 1764 m, 1669 m, 1474 s, 1462 vs, 1434 vs, 1406 vs, 1384 vs, 1375 vs, 1348 vs, 1323 s, 1280 s, 1240 s, 1208 s, 1172 s, 1160 s, 1129 s, 1067 vs, 1048 vs, 1001 s, 989 vs, 942 s, 908 s, 866 s, 848 s, 825 s, 732 w, 683 m, 640 m, 581 s, 550 s, 536 s, 520 s, 471 m, 439 w.

Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1051 (100), 716 (27).

DSC:  $F_p$  und endotherme Phasenübergänge: 130, 157 und 358 °C, Zersetzung: 202 °C

$E_{dr} > 40 \text{ J}$  (> 1000  $\mu\text{m}$ ),  $F_r > 360 \text{ N}$ ,  $E_{el} > 4.5 \text{ J}$

#### c. Weißpulver

Nach <sup>[22]</sup> wurden Kaliumnitrat (31.6 g) und Haushaltszucker (19.8 g) in Wasser (35 mL) gelöst und bis zu einer viskosen Masse eingengt. Die Masse wurde auf einer Metallplatte etwa 3 mm dick ausgestrichen und über Nacht an der Raumluft getrocknet. Die farblose Masse wurde in noch schwach feuchtem Zustand mit einem Sieb granuliert und über Zellstoff getrocknet. Es wurden 45.1 g Weißpulver erhalten.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3558 vw, 3385 m, 3331 m, 3239 m, 2936 vw, 2908 vw, 2361 vw, 2331 vw, 1762 vw, 1458 w, 1374 vs, 1346 s, 1324 s, 1279 m, 1239 m, 1206 w, 1170 w, 1159 w, 1125 m, 1116 m, 1103 m, 1067 vs, 1051 vs, 1011 s, 1004 s, 990 vs, 942 m, 909 s, 868 m, 850 m, 824 s, 728 m, 682 m.

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3738 vw, 3565 m, 3478 w, 3378 m, 3299 m, 3237 m, 3013 w, 2994 w, 2971 w, 2940 m, 2913 m, 2890 m, 2784 w, 2728 w, 2644 w, 2470 w, 2425 w, 2397 w, 2345 vw, 2066 w, 1764 m, 1679 w, 1476 s, 1461 s, 1443 s, 1375 s, 1349 s, 1323 m, 1280 m, 1237

s, 1209 m, 1172 s, 1160 s, 1138 s, 1104 s, 1067 vs, 1051 vs, 1037 s, 1001 s, 988 vs, 941 m, 908 s, 866 m, 848 m, 825 m, 732 w, 681 w, 641 w, 582 w, 550 w, 535 w, 520 w, 470 w.  
Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2985 (9), 2943 (15), 2913 (18), 1360 (7), 1345 (7), 1129 (6), 1051 (100), 851 (6), 715 (14).

DSC:  $F_p$  und endotherme Phasenübergänge: 132, 147 und 177 °C, Zersetzung: 327 °C  
 $E_{dr} > 40$  J (> 1000  $\mu$ m),  $F_r = 324$  N,  $E_{el} = 2$  J

### 3.7.4. Improvised Explosive Filler

Nach <sup>[22]</sup> wurden neun Volumenteile feinst zerriebenes Kaliumchlorat mit einem Raumteil Weichmacher (Reine Vaseline, Technische Vaseline oder Handcreme) innig vermengt (vgl. Tabelle 6).

**Tabelle 6.** Improvised Explosive Filler

Weichmacher	m(Weichmacher) / g	m(KClO <sub>3</sub> ) / g	$E_{dr}$ / J	$F_r$ / N	$E_{el}$ / J
Reine Vaseline (White Soft Paraffin B.P., ILON Laboratories)	5.2	20.6	15	60	0.3
Technische Vaseline (Typ S-734, NSN 9150- 12-140-2475)	2.8	27.9	25	80	0.4
Handcreme (Ringelblumenbalsam, Herbamedicus)	4.3	29.8	30	72	n.b.

#### a. Weichmacher: Reine Vaseline

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2953 m, 2917 vs, 2849 s, 1462 m, 1377 w, 955 s, 929 s, 728 m, 720 m.

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2954 s, 2922 vs, 2851 s, 1908 w, 1629 w, 1462 m, 1377 m, 970 m, 938 m, 729 m, 719 m, 707 m, 620 m, 490 m.

Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2883 (11), 978 (36), 939 (100), 620 (15), 488 (59).

DSC:  $F_p$ : beginnend bei 339 °C, Zersetzung oberhalb 356 °C.

$E_{dr} = 15$  J,  $F_r = 60$  N,  $E_{el} = 0.3$  J

#### b. Weichmacher: Technische Vaseline

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2953 m, 2919 s, 2850 s, 1462 m, 1377 w, 955 vs, 936 vs, 728 m, 720 m.

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3501 vs, 2954 s, 2922 vs, 2851 s, 1908 w, 1629 w, 1462 m, 1377 m, 970 m, 938 m, 729 m, 719 m, 707 m, 620 m, 490 m.

Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2879 (10), 1551 (34), 1381 (38), 1088 (37), 978 (53), 939 (100), 719 (46), 619 (53), 488 (89), 367 (71), 285 (68), 242 (69).

DSC:  $F_p$ : beginnend bei 339 °C.

$E_{dr} = 25$  J,  $F_r = 80$  N,  $E_{el} = 0.4$  J

#### c. Weichmacher: Handcreme

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2953 m, 2918 vs, 2859 s, 1462 m, 1377 w, 957 s, 937 s, 728 m, 720 m.

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2950 s, 2922 vs, 2851 s, 1902 m, 1590 w, 1463 s, 1377 m, 970 m, 727 w, 720 w, 620 w, 490 vw.

Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2880 (13), 978 (33), 939 (101), 620 (13), 488 (56).

DSC:  $F_p$ : 354–361 °C

$E_{dr} = 30$  J,  $F_r = 72$  N,  $E_{el} = 0.8$  J

### 3.7.5. Semtex

Fein zerriebenes RDX (5.01 g) wurde mit fein zerriebenem PETN (2.07 g) und Vaseline (White Soft Paraffin B.P., IILON Laboratories, 2.73 g) vermengt.

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3075 vw, 3065 vw, 2953 m, 2917 vs, 2849 s, 1676 w, 1644 m, 1593 w, 1572 w, 1532 w, 1462 m, 1378 m, 1350 w, 1306 w, 1284 m, 1268 s, 1231 w, 1037 m, 1001 m, 935 w, 910 s, 865 m, 842 s, 781 m, 753 s, 730 m, 720 m, 702 m, 670 w.

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3273 m, 3065 m, 2954 s, 2923 vs, 2851 s, 2746 m, 2669 m, 2300 m, 1678 m, 1595 m, 1572 m, 1534 m, 1463 s, 1377 m, 1283 m, 1272 m, 1039 m, 1003 m, 937 m, 925 m, 872 m, 851 m, 783 w, 753 m, 729 m, 720 m, 702 w, 621 w, 457 vw.

Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3075 (44), 3066 (32), 3021 (19), 3002 (69), 2985 (46), 2948 (100), 2902 (44), 2881 (58), 2850 (43), 1658 (11), 1593 (20), 1574 (12), 1541 (11), 1456 (17), 1436 (26), 1389 (24), 1377 (20), 1346 (19), 1310 (54), 1292 (40), 1274 (45), 1246 (12), 1216 (50), 1031 (15), 942 (13), 885 (76), 848 (12), 787 (12), 673 (10), 624 (18), 604 (15), 590 (20), 489 (13), 463 (24), 415 (19), 346 (28), 227 (32).

DSC:  $F_p$  und endotherme Phasenübergänge: 131, 200 °C, Zersetzung oberhalb 206 °C  
 $E_{dr} = 5 \text{ J}$ ,  $F_T > 360 \text{ N}$ ,  $E_{el} = 1.1 \text{ J}$

### 3.7.6. C-4

#### a. Weichmacher: Reine Vaseline

Fein zerriebenes RDX (6.19 g) wurde mit reiner Vaseline (*White Soft Paraffin B.P., ILON Laboratories*, 0.60 g) vermenget.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3075 vw, 3066 vw, 2954 m, 2917 vs, 2849 s, 1590 m, 1571 m, 1531 w, 1458 m, 1433 w, 1422 w, 1384 m, 1350 w, 1309 m, 1265 s, 1231 m, 1037 m, 1016 w, 941 w, 910 s, 880 s, 842 m, 779 s, 751 s, 730 m, 717 m, 668 m.

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3275 m, 3065 m, 2953 s, 2924 vs, 2852 s, 2747 m, 2669 w, 2469 w, 2299 w, 1799 w, 1709 m, 1622 w, 1599 m, 1569 w, 1533 w, 1460 m, 1384 vs, 1275 w, 1231 w, 1040 w, 1009 w, 945 w, 924 w, 875 w, 780 w, 752 w, 718 w, 663 vw, 584 w, 480 vw, 458 vw.

Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3075 (53), 3066 (37), 3002 (79), 2948 (100), 2907 (26), 2877 (20), 1594 (21), 1572 (14), 1541 (12), 1456 (13), 1435 (24), 1388 (27), 1377 (21), 1346 (20), 1310 (63), 1274 (49), 1216 (59), 1031 (13), 945 (12), 885 (91), 848 (29), 788 (12), 670 (9), 606 (18), 591 (15), 484 (13), 462 (25), 415 (16), 346 (31), 226 (27), 209 (13).

DSC:  $F_p$ : 203 °C, Zersetzung oberhalb 205 °C  
 $E_{dr} = 40 \text{ J}$ ,  $F_T = 160 \text{ N}$ ,  $E_{el} = 0.45 \text{ J}$

#### b. Weichmacher: Plastilin

Fein zerriebenes RDX (6.19 g) wurde mit Plastilin (*Formenbau-Plastilin, weiß*, 0.60 g) vermenget.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3074 w, 3065 w, 2998 vw, 2953 m, 2917 s, 2849 m, 2361 vw, 1640 m, 1591 m, 1572 m, 1531 m, 1458 s, 1421 s, 1387 s, 1348 vs, 1318 vs, 1266 vs, 1232 m, 1212 m, 1038 s, 1013 m, 941 m, 911 s, 877 s, 842 s, 820 s, 779 vs, 751 s, 731 s, 668 s.

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3274 w, 3065 w, 3001 m, 2947 m, 2917 m, 2848 m, 1805 m, 2747 w, 2672 vw, 2581 w, 2540 w, 2468 w, 2421 w, 2379 w, 2298 w, 2190 vw, 2164 vw, 2064 w, 1675 s, 1594 s, 1569 s, 1537 s, 1460 vs, 1434 s, 1384 vs, 1352 vs, 1275 s, 1213 s, 1040 s, 1009 s, 922 s, 877 s, 780 s, 751 s, 672 s, 664 s, 583 s, 478 s, 447 s.

Raman (300 mW):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3075 (54), 3066 (39), 3002 (80), 2948 (100), 2908 (21), 2877 (15), 1594 (29), 1571 (20), 1541 (16), 1456 (15), 1435 (31), 1388 (33), 1377 (28), 1345 (26), 1310 (69), 1274 (57), 1216 (68), 1087 (17), 1030 (18), 944 (17), 884 (97), 848 (37), 788 (18), 669 (15), 606 (25), 588 (21), 479 (21), 463 (33), 414 (26), 347 (43), 226 (39).

DSC:  $F_p$ : 203 °C, Zersetzung oberhalb 205 °C  
 $E_{dr} = 65 \text{ J}$ ,  $F_T = 216 \text{ N}$ ,  $E_{el} = 1.1 \text{ J}$

### 3.7.7. Harnstoffnitrat

Eine Lösung von Harnstoff (100 g, 1.7 mol) in Wasser (100 mL) wurde mit Salpetersäure (65 %ig, 75 mL, 1.7 mol) versetzt. Nach einer Stunde wurde ausgefallener Feststoff abfiltriert und über Blaugel getrocknet. Es wurden 122 g (60 %) Harnstoffnitrat als farbloser hygroskopischer Feststoff erhalten.

$^{14}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6$  ( $\text{NO}_3^-$ ),  $-304$  ( $\text{H}_3\text{N}^+\text{C}$ ) ppm.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3401 vw, 3346 w, 3197 w, 2362 w, 1336 vw, 1705 m, 1676 m, 1567 m, 1547 w, 1427 w, 1354 m, 1295 s, 1159 m, 1064 m, 1049 s, 1017 s, 891 vs, 815 s, 734 s, 717 s.

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3429 vs, 3362 s, 2461 w, 2417 w, 1706 s, 1672 s, 1591 m, 1577 m, 1452 s, 1384 s, 1358 m, 1311 m, 1055 m, 1064 w, 1049 m, 1017 m, 869 m, 815w, 735 m, 717 w, 656 w, 603 vw, 571 m, 530 m.

Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3260 (2), 1648 (2), 1056 (100), 1020 (38), 737 (8), 721 (4), 574 (4), 534 (10), 214 (2).

DSC:  $F_p$  und endotherme Phasenübergänge: 76 °C, 299 °C, Zersetzung: 151 °C.

$E_{dr} > 40$  J (> 500  $\mu$ m),  $F_r > 360$  N,  $E_{el} = 2.5$  J

### 3.7.8. Aluminium-Ammoniumnitrat

Ammoniumnitrat (24.7 g) wurde fein zerrieben und mit Aluminium-Bronzepulver (3.9 g) vermengt.

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3123 m, 3033 m, 2800 w, 2324 w, 1762 m, 1697 m, 1490 m, 1393 s, 1377 vs, 1286 m, 1174 m, 1039 m, 951 m, 825 vs, 747 m, 713 s.

DSC:  $F_p$  und endotherme Phasenübergänge: 53–57 °C, 127–131 °C, 169–174 °C, 245–258 °C, 261–265 °C

$E_{dr} = 40$  J (> 100  $\mu$ m),  $F_r = 240$  N,  $E_{el} = 2.5$  J

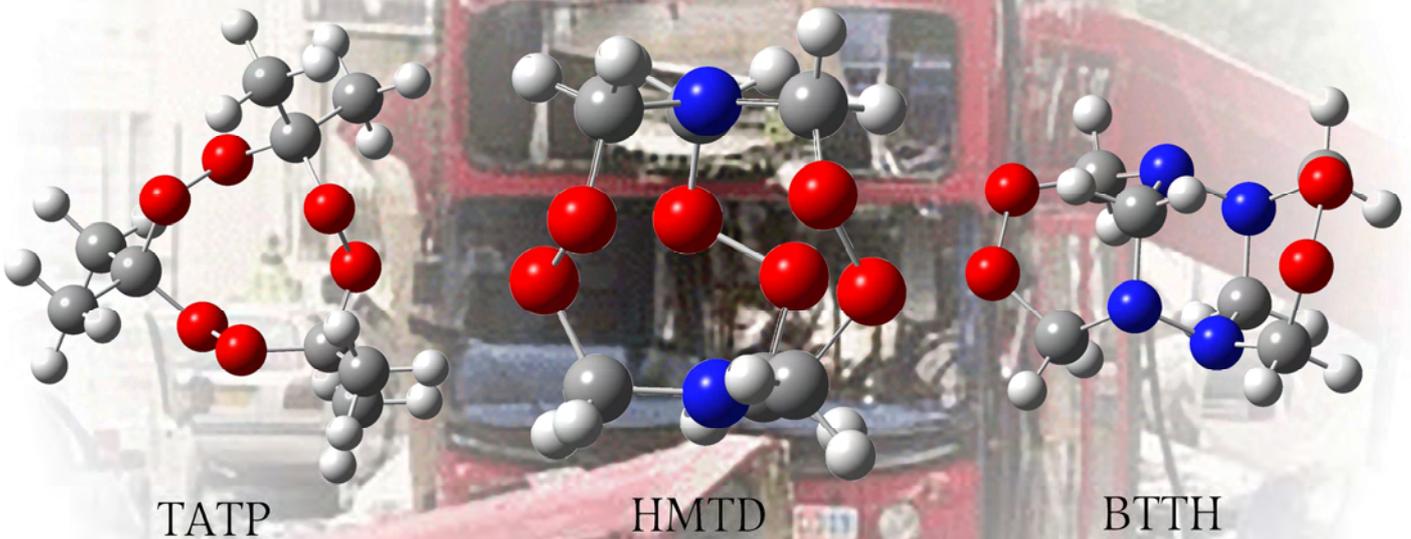
#### 4. Literatur

- [1] M. M. Swisdak, *Explosion Effects and Properties, Part I - Explosion Effects in Air*, NSWC/WOL/TR 75-116 (White Oak Laboratory, Naval Surface Weapons Center, USA), 1975.
- [2] Y. Y. Phillips, *Ann. Emerg. Med.* **1986**, *15*, 1446-1450.
- [3] H. J. Herrmann, <http://www.comphys.ethz.ch/hans/wall.html>, aufgerufen am 20. Juni 2008.
- [4] T. L. Chiffelle, *Pathology of Direct Air-Blast Injury*, DASA Technical Progress Report DA-49-146-XZ-055, 1966.
- [5] V. J. M. Di Maio, *Gunshot Wounds: Practical Aspects of Firearms, Ballistics, and Forensic Techniques*, CRC Press, **1999**.
- [6] M. L. Fackler, *Ann. Emerg. Med.* **1986**, *15*, 1451-1455.
- [7] R. W. Gurney, *The Initial Velocities of Fragments from Bombs, Shell, Grenades*. Report BRL-405 (Army Ballistic Research Laboratory Aberdeen Proving Ground), 1943.
- [8] P. W. Cooper, *Explosives Enigneering*, John Wiley & Sons, Inc., **1997**.
- [9] J. E. Backofen, C. A. Weickert, in *620 (Shock Compression of Condensed Matter, Pt. 2) AIP Conference Proceedings*, **2002**, 954-957.
- [10] Protective Gloves Against Mechanical Risks, DIN EN 388, Deutsches Institut für Normung, e.V., **2003**.
- [11] Protective Gloves - General Requirements and Test Methods, DIN EN 420, Deutsches Institut für Normung, e.V., **2003**.
- [12] T. M. Klapötke, B. Krumm, N. Mayr, F. X. Steemann, G. Steinhauser, in *11th Int. Sem. New Trends in Research of Energetic Materials*, **2008**, Pardubice, CZ, 9.-11. April, P1.
- [13] B. Janzon, *Acta Chir. Scand. Supplementum* **1982**, *508*, 105-122.
- [14] J. Jussila, *Forensic Sci. Int.* **2004**, *141*, 91-98.
- [15] Technische Richtlinie Ballistische Schutzwesten (Unterausschuss Führungs- und Einsatzmittel (UA FEM) des Arbeitskreises II „Innere Sicherheit der Ständigen Konferenz der Innenminister und -senatoren der Länder), 2003.
- [16] M. J. Thali, B. P. Knuebuehl, R. Dirnhofner, U. Zollinger, *Forensic Sci. Int.* **2002**, *125*, 179-189.
- [17] W. Rasband, *ImageJ 1.409*, National Institutes of Health, USA, 2008.
- [18] M. Rest, S. Rest, *HME Macro*, 2008.
- [19] M. L. Fackler, *Int. Defense Rev.* **1988**, *5*, 555-557.
- [20] M. L. Fackler, J. A. Malinowski, *J. Trauma* **1985**, *25*, 522-529.
- [21] N. C. Nicholas, J. R. Welsch, "Ballistic Gelatine", Institute for Non-Lethal Defense Technologies, 2004.
- [22] *Improvised Munitions Handbook*, TM 31-210, Department of the Army, **1969**.
- [23] PowerLabs PETN Synthesis, 09. März 2009, <http://www.powerlabs.org/chemlabs/petn.htm>.
- [24] Synthesis of RDX, 09. März 2009, <http://www.roquesci.org/chemlab/energetics/RDX.html>.
- [25] (Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft, Köln), DE, DE 81 664, **1894**.
- [26] M. Gaft, L. Nagli, *Opt. Mater.* **2008**, *30*, 1739-1746.
- [27] F. Pristera, W. Fredericks, "Compilation of Infrared Spectra of Ingredients of Propellants and Explosives, Technical Memorandum 1887", Propellants Laboratory, Picatinny Arsenal, 1969.
- [28] S. M. Kaye, *Encyclopedia of Explosives and Related Items, Bd. 8*, US Army Research and Development Command TACOM, ARDEC, New Jersey, USA, **1978**.
- [29] J. Köhler, A. Homburg, R. Meyer, *Explosivstoffe*, 10 Aufl., Wiley-VCH, **2008**.

- [30] B. T. Fedoroff, O. E. Sheffield, *Encyclopedia of Explosives and Related Items, Bd. 3*, US Army Research and Development Command TACOM, ARDES Warheads, Energetics and Combat Support Center, Picatinny Arsenal, New Jersey, **1966**.
- [31] S. M. Kaye, H. L. Herman, *Encyclopedia of Explosives and Related Items, Bd. 9*, US Army Research and Development Command TACOM, ARDEC, New Jersey, USA, **1980**.
- [32] N. Barl, T. M. Klapötke, B. Krumm, S. Scheutzow, F. X. Steemann, in *12th Intl. Sem. New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM)*, **2009**, Pardubice, CZ, 01.-03. April,
- [33] Explosives for special application, 16. April 2009, <http://www.explosia.cz/en/trhaviny/zvlastni.htm>.
- [34] Military Explosives, TM 9-1300-214 (US Department of the Army), 1984.
- [35] Übereinkommen zur Vereinheitlichung bestimmter Vorschriften über die Beförderung im internationalen Luftverkehr vom 28. Mai 1999 (BGBl. 2004 II S. 459), **1999**.
- [36] S. Lecker, *Homemade Semtex*, Paladin Press, **1991**.
- [37] K. Blitz, <http://www.ask1.org/terrorakt-23.html>, aufgerufen am 24. März 2009.
- [38] J. T. Thurman, *Practical Bomb Scene Investigation*, Taylor & Francis Group, **2006**.
- [39] j. Reno, D. Marcus, M. L. Leary, J. E. Samuels, *A Guide for Explosion and Bombing Scene Investigation*, US Department of Justice, Office of Justice Programs, **2000**.
- [40] A. Beveridge, *Forensic Investigation of Explosives*, Taylor & Francis Group, **1998**.
- [41] C. Bauer, J. Burgmeier, C. Bohling, W. Schade, G. Holl, *Stand-off Detection of Suicide-Bombers and Mobile Subjects*, Springer, Berlin, **2006**.
- [42] S. Wallin, A. Pettersson, H. Östmark, A. Hobro, B. Zachhuber, B. Lendl, M. Mordmüller, C. Bauer, W. Schade, U. Willer, J. Laserna, P. Lucena, in *12th Intl. Sem. New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM)*, **2009**, Pardubice, CZ, 01.-03. April, 351-370.
- [43] Airman's Manual - AFMAN 10-100 (US Air Force), 2004.
- [44] J. C. Oxley, J. L. Smith, K. Shinde, J. Moran, *Propell., Explos., Pyrot.* **2005**, *30*, 127-130.
- [45] F. C. De Lucia, R. S. Harmon, K. L. McNesby, R. J. Winkel, A. W. Miziolek, *Appl. Optics* **2003**, *42*, 6148-6152.
- [46] R. Noll, C. Fricke-Begemann, *Stand-Off Detection of Suicide-Bombers and Mobile Subjects*, Springer Netherlands, **2006**.
- [47] V. I. Babushok, F. C. De Lucia, J. L. Gottfried, C. A. Munson, A. W. Miziolek, *Spectrochim. Acta B* **2006**, *61*, 999-1014.
- [48] F. C. De Lucia, J. L. Gottfried, C. A. Munson, A. W. Miziolek, *Spectrochim. Acta B* **2007**, *62*, 1399-1404.
- [49] J. L. Gottfried, F. C. De Lucia, C. A. Munson, A. W. Miziolek, *Spectrochim. Acta B* **2007**, *62*, 1405-1411.
- [50] C. Bauer, P. Geiser, J. Burgmeier, G. Holl, W. Schade, *Appl. Phys. B* **2006**, *85*, 251-256.
- [51] C. Bauer, A. K. Sharma, U. Willer, J. Burgmeier, B. Braunschweig, W. Schade, S. Blaser, L. Hvozdar, A. Müller, G. Holl, *Appl. Phys. B* **2008**, *92*, 327-333.
- [52] P. Weibring, H. Edner, S. Svanberg, *Appl. Optics* **2003**, *42*, 3583-3594.
- [53] M. Marshall, J. C. Oxley, *Aspects of Explosives Detection*, Elsevier, **2009**.
- [54] I. R. Lewis, N. W. Daniel Jr., N. C. Chaffin, P. R. Griffiths, M. W. Tungol, *Spectrochim. Acta A* **1995**, *51*, 1985-2000.
- [55] M. L. Lewis, I. R. Lewis, P. R. Griffiths, *Vib. Spectrosc.* **2005**, *38*, 17-28.
- [56] Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 18. April 2009, <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>.
- [57] D. Skinner, D. Olson, A. Block-Bolton, *Propell., Explos., Pyrot.* **1998**, *23*, 34-42.
- [58] *Jahresbericht der Chemisch-Technischen Reichsanstalt* **1929**, *8*.
- [59] T. Urbanskii, *Chemie und Technologie der Explosivstoffe, Bd. 3*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, GE, **1964**.



# Peroxid-Explosivstoffe



**Well done is better than well said.**



Benjamin FRANKLIN  
(\* 17. Januar 1706, † 17. April 1790)  
Nordamerikanischer Naturwissenschaftler und  
Staatsmann



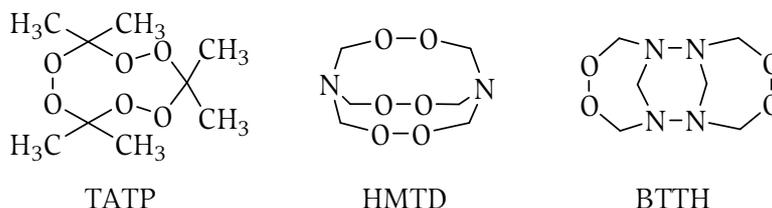
# Peroxid-Explosivstoffe

Das Kapitel „Peroxid-Explosivstoffe“ befasst sich mit der Synthese von Triacetontriperoxid (TATP) und Hexamethylentriperoxyddiamin (HMTD) und deren energetischen Eigenschaften. Die Bildungsenthalpien der Verbindungen wurden auf CBS-4M-Niveau berechnet und als Grundlage zur Berechnung der Detonationsparameter genutzt. Dabei wurde festgestellt, dass die bislang als Grundlage für Berechnungen genutzte

und experimentell gemessene Bildungsenergie von TATP fehlerhaft ist und die im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell ermittelte als genauer angesehen werden sollte. Des Weiteren wurde auch die auf CBS-4M-Niveau errechnete Bildungsenergie von Bis(dioxadiazacycloheptano)tetraazacyclohexan (BTTH) verwendet, um die Detonationsparameter der Verbindung zu berechnen.

## 1. Einleitung

Peroxid-Explosivstoffe stellen eine energetische Substanzklasse dar, welche aufgrund ihrer äusserst hohen Empfindlichkeiten keine praktische Anwendung als Explosivstoff, abgesehen von terroristischen Anschlägen, gefunden hat. Als drei Vertreter dieser Gruppe sollten die Verbindungen Triacetontriperoxid (TATP), Hexamethylentriperoxyddiamin (HMTD) und Bis(dioxadiazacycloheptano)tetraazacyclohexan (BTTH) untersucht werden (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** TATP, HMTD und BTTH

Triacetontriperoxid (eigentlich 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyclononan, TATP) ist ein seit der Synthese durch Wolfenstein 1895<sup>[1]</sup> bekannter Peroxid-Explosivstoff. Die Eigenschaften der Verbindung fanden bereits Eingang in gängige Enzyklopädien (z.B. <sup>[2]</sup> oder <sup>[3]</sup>). Die Synthese des Explosivstoffs erfolgt einfach und mit leicht beschaffbaren Mitteln, weshalb TATP bei terroristischen Anschlägen, wie z.B. am 7. Juli 2005 in London, beliebt ist. Bemerkenswert an TATP ist, dass bei der Explosion nicht auffällig viel Energie in Form von Wärme abgegeben wird sondern hauptsächlich in einem Druckanstieg, weshalb von einer entropischen oder kalten Explosion gesprochen werden kann.<sup>[4]</sup>

Hexamethylentriperoxiddiamin (eigentlich 1,6-Diaza-3,4,8,9,12,13-hexaoxabicyclo[4.4.4]-tetradecan, HMTD) wurde 1885 von LEGLER dargestellt<sup>[5]</sup> und ist ebenfalls einfach aus leicht beschaffbaren Substanzen zugänglich. Auch HMTD ist von nicht zu unterschätzender Gefährlichkeit und zersetzt sich unter Umständen bereits beim Kontakt mit Metallen explosiv.\*

Bis(dioxadiazacycloheptano)tetraazacyclohexan (eigentlich 1,2,7,8-Tetraaza-4,5,10,11-tetraoxatricyclo[6.4.1.1<sup>2,7</sup>]tetradecan, BTTH) wurde bereits 1921 von v. GIRSEWALD und SILGEN<sup>[7]</sup> als Reaktionsprodukt von Hydrazin und Formaldehyd in Gegenwart von Wasserstoffperoxid erhalten. Die molekulare Struktur der als für praktische Anwendungen nicht relevanten Verbindung wurde mit Hilfe von Röntgen-Beugung aufgeklärt.<sup>[8]</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die Bildungsenthalpien und -energien der Verbindungen TATP, HMTD und BTTH berechnet, mit Literaturdaten und im Falle von TATP auch mit eigenen bombenkalorimetrischen Messungen verglichen und zur Berechnung der Detonationsparameter der Verbindungen genutzt werden.

---

\* ) Auch erwähnenswert ist, dass HMTD biologische Aktivität als Antimalaria-Oxidationsmittel zeigt.<sup>[6]</sup>

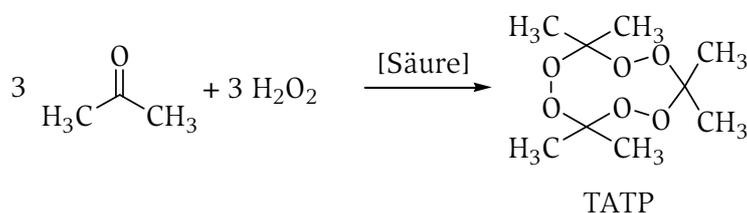
## 2. Synthese und Charakterisierung

Die Verbindungen TATP und HMTD wurden für bombenkalorimetrische Bestimmungen der Bildungsenthalpien und -energien nach Literaturverfahren synthetisiert.

### 2.1. TATP

Die Umsetzung von Aceton mit Wasserstoffperoxid erfolgt in Anwesenheit von konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure unter Kühlung<sup>[9]</sup> und erbringt ein Gemisch aus TATP und dem Dimeren Diacetondiperoxid (DADP), welches durch Umkristallisation aus Methanol abgetrennt werden kann (Schema 1).

Da TATP bereits bei Raumtemperatur merklich sublimiert, wurden lediglich Ausbeuten von 11 % erzielt.



**Schema 1.** Synthese von TATP

TATP wurde kernresonanz- und schwingungsspektroskopisch vollständig charakterisiert. Die Resonanz der Wasserstoffkerne der Methylgruppen ist bei 1.27 ppm (CDCl<sub>3</sub>) zu beobachten, die Resonanzen der Kohlenstoff-Kerne werden bei 107.1 (C<sub>quart</sub>) und 20.9 (CH<sub>3</sub>) ppm gefunden, das vor der Umkristallisation vorhandene Dimer zeigt sich als Resonanz bei 1.32 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und als Resonanzen bei 110.0 (C<sub>quart</sub>) und 20.3 (CH<sub>3</sub>) ppm im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Die Resonanz der quartären Kohlenstoffkerne im Dimeren wird dabei bei deutlich tieferem Feld und die Resonanz der Methyl-Kohlenstoffkerne im Dimeren bei höherem Feld als im Trimeren gefunden. In IR-Schwingungsspektren zeigt sich die C—H-Streckschwingung als schwache breite Bande bei 3418 cm<sup>-1</sup> und schwache Banden bei 2999 und 2947 cm<sup>-1</sup>, die asymmetrische C—H-Deformationsschwingung ist als schwache Bande bei 1463 cm<sup>-1</sup> beobachtbar. Die starke Bande bei 885 cm<sup>-1</sup> wurde der O—O-Streckschwingung in Peroxiden zugeordnet, die stärkste Bande bei 1175 cm<sup>-1</sup> ist für die C—O-Streckschwingung in organischen Peroxiden charakteristisch. Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit von reinem TATP aufgenommene IR-Spektrum (Abbildung 2) stimmt mit dem literaturbekannten Spektrum<sup>[10]</sup> gut überein.

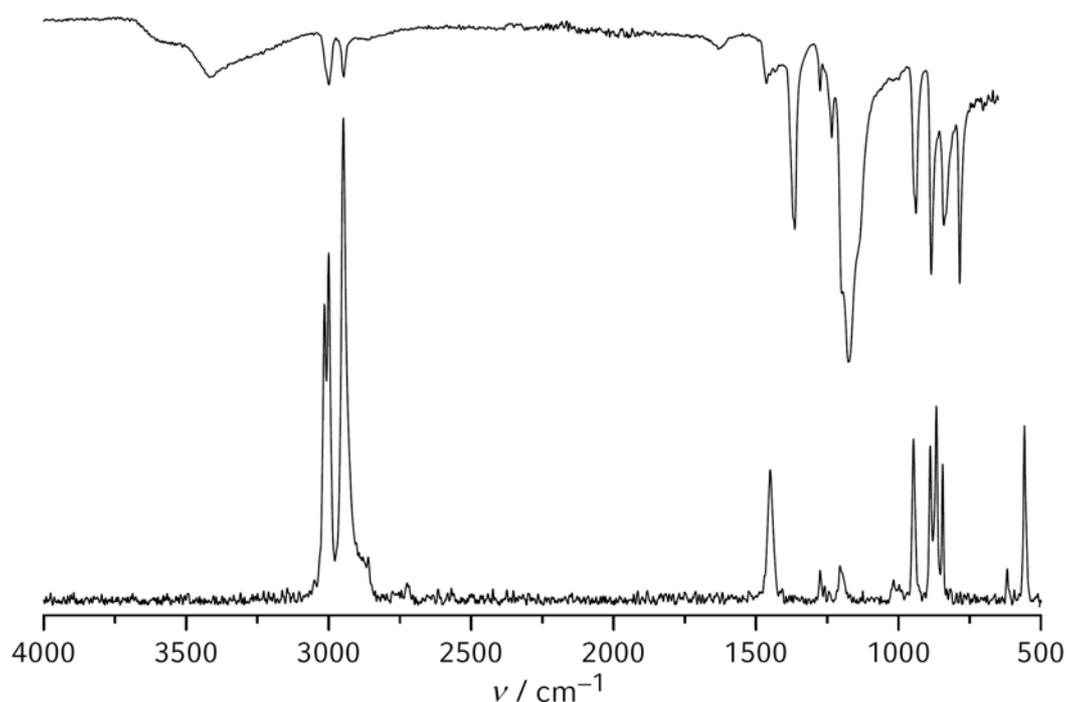
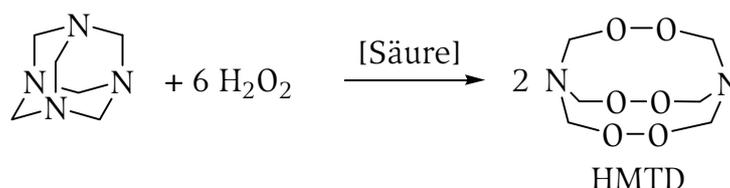


Abbildung 2. Schwingungsspektren von TATP (oben: IR, unten: Raman)

## 2.2. HMTD

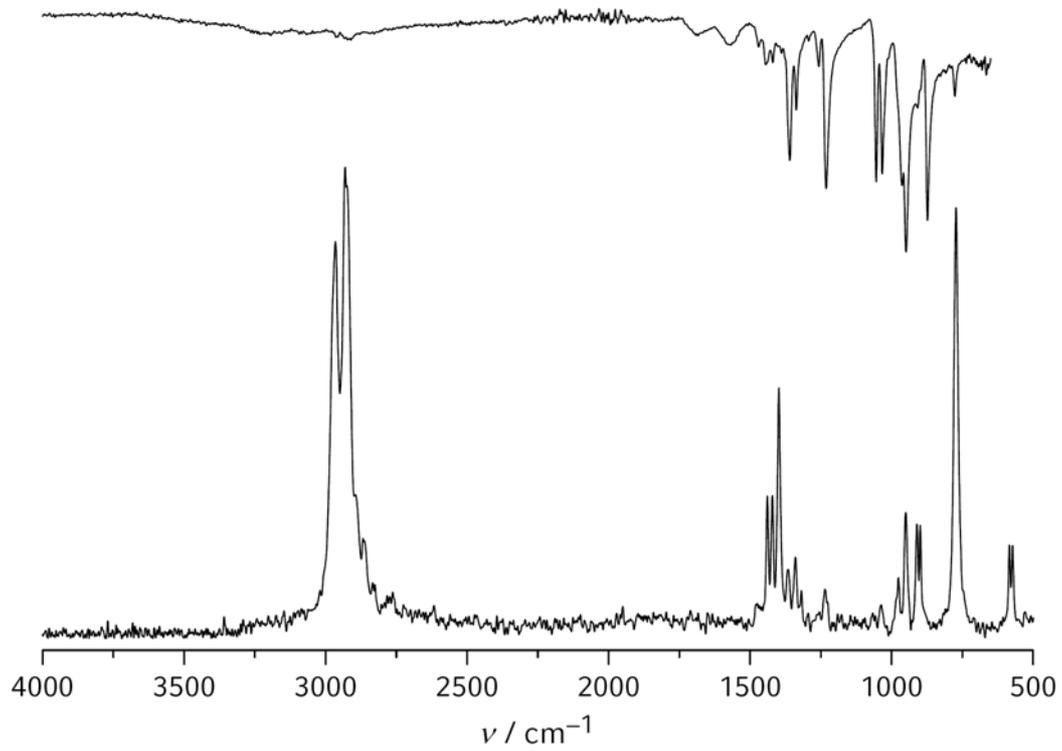
Ähnlich wie TATP kann HMTD durch Umsetzung von Urotropin mit Wasserstoffperoxid unter sauren Bedingungen erhalten werden (Schema 2). Anders als bei TATP ist eine Trocknung der Substanz über Trockenmittel (z.B. Blaugel oder Calciumchlorid) notwendig, um absorbiertes Wasser der schwach hygroskopischen Verbindung zu entziehen. Es wurden Ausbeuten von 27 % erzielt. Die Zersetzung von HMTD bei längerer Lagerung verläuft autokatalytisch.



Schema 2. Synthese von HMTD

Die Verbindung wurde vollständig charakterisiert. In Kernresonanzspektren in deuteriertem Chloroform zeigt sich die Resonanz der Methylen-Wasserstoffkerne als Singulett bei 4.79 ppm in Übereinstimmung mit der Erwartung. In  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erscheint die Resonanz der zugehörigen Methylen-Kohlenstoffkerne bei 90.5 ppm. Die Schwingungsspektren der Verbindung (Abbildung 3) stehen im Einklang mit den literaturbekannten Daten (z.B.<sup>[11, 12]</sup>). Die starke Bande des Infrarotspektrums bei  $1231 \text{ cm}^{-1}$  kann der C—O-Streckschwingung zugeordnet werden und wird auch im Raman-Spektrum bei  $1235 \text{ cm}^{-1}$  wenn auch mit geringer Intensität gefunden. Die im IR-Spektrum sehr schwach erkennbare Bande bei  $1689 \text{ cm}^{-1}$  ist nach<sup>[11]</sup> einer Carbonyl-Funktionalität eines Zersetzungsprodukts von HMTD zuzuordnen und wurde in der Literatur ebenfalls in allen IR-Spektren von HMTD beobachtet.<sup>[11]</sup> Die C—H-Streckschwingung ist erkennbar in Banden bei 2965 (Raman), 2910 (IR) und 2931 (Raman)  $\text{cm}^{-1}$ , wobei die Bande im Infrarotspektrum nur schwach erkennbar ist, die Banden des Raman-Spektrums hingegen deutlich hervortreten. Die C—N-Streckschwingung ist im Infrarotspektrum als starke Bande bei  $1054 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die Peroxid-Einheit offenbart sich in starken bis mittelstarken

Banden bei 1033 und 905  $\text{cm}^{-1}$  im Infrarotspektrum, im Raman-Spektrum wird entsprechend eine Bande bei 910  $\text{cm}^{-1}$  mit geringer Intensität beobachtet.



**Abbildung 3.** Schwingungsspektren von HMTD (oben: IR, unten: Raman)

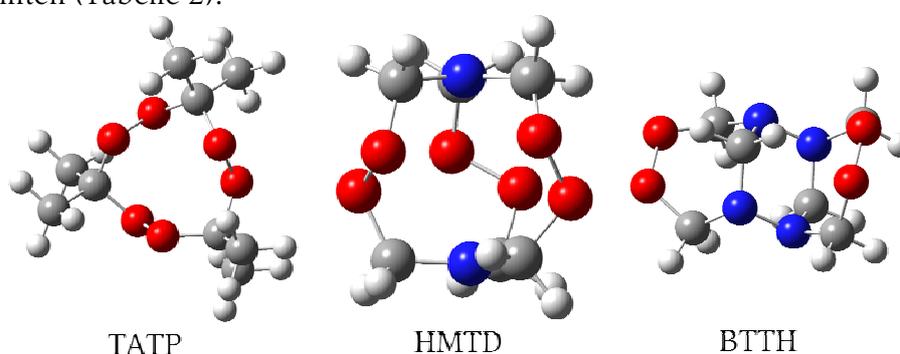
### 3. Berechnungen der Bildungsenthalpien

Die Enthalpien  $H$  und freien Energien  $G$  wurden mit Hilfe der CBS-Methode (vgl. Kapitel „Material und Methoden“) nach der Atomisierungsenergie-Methode berechnet (Tabelle 1), die Energie-optimierten Strukturen der Verbindungen sind in Abbildung 4 wiedergegeben.

**Tabelle 1.** CBS-4M-Ergebnisse und Gasphasen-Enthalpien

	Summenformel	Punktgruppe	$-H_{298}$ (a.u.)	$-G_{298}$ (a.u.)	NIMAG	$\Delta_f H_{(g)}^\circ$ (kcal/mol)
TATP	$C_9H_{18}O_6$	$D_3$	803.775933	803.834764	0	-132.5
HMTD	$C_6H_{12}N_2O_6$	$C_2$	795.360253	795.410721	0	-45.6
BTTH	$C_6H_{12}N_4O_4$	$C_s$	754.401958	754.450937	0	+74.3

Die Gasphasen-Enthalpien wurden nach TROUTONS Regel<sup>[13]</sup> in die Enthalpien der kondensierten Phasen umgerechnet, aus welchen wiederum die Bildungsenergien berechnet werden konnten (Tabelle 2).



**Abbildung 4.** Energie-Optimierte (CBS-4M) Strukturen von TATP, HMTD und BTTH

**Tabelle 2.** Sublimationsenthalpien und Bildungsenthalpien der kondensierten Spezies

	$F_p$ (K)	$\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta_f H_{(s)}^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta_f U_{(s)}^\circ$ (kJ/kg)
TATP	372 <sup>[14]</sup>	16.7	-149.2 (-27.7 <sup>[14]</sup> )	-2675.7
HMTD	426 <sup>[6]</sup>	19.1	-64.7 (-86.0 <sup>[14]</sup> )	-1181.6
BTTH	393 (Zers.)	17.7	+56.6	+1280.6

Ein Vergleich der berechneten Daten mit den Literaturwerten zeigt eine auffällige Diskrepanz zwischen der berechneten Bildungsenthalpie und dem Literaturwert für TATP. Im Falle von HMTD ist die Übereinstimmung von Literaturwert und Rechenergebnis akzeptabel.

#### 4. Bombenkalorimetrische Messungen

Um die Diskrepanz zwischen den Literaturwerten und den Rechenergebnissen zu untersuchen, wurden bombenkalorimetrische Messungen zur experimentellen Bestimmung der Bildungsenergie von TATP herangezogen.

Es wurden Proben von ca. 50 mg TATP mit ca. 950 mg Benzoesäure in Tablettenform gepresst und bombenkalorimetrisch untersucht. Als Mittelwert von fünf Messergebnissen wurde eine Verbrennungswärme von  $5173.9 \pm 251.2$  cal/g erhalten. Daraus ergeben sich eine Bildungsenthalpie von  $\Delta_f H^\circ = -922.6$  kJ/mol und eine Bildungsenergie von  $\Delta_f U^\circ = -4017.5$  kJ/kg. Trotz der experimentellen Messungenauigkeit von  $\pm 5$  % kann der Literaturwert von  $\Delta_f H^\circ = -116.0$  kJ/mol<sup>[14]</sup> als eindeutig widerlegt und der auf CBS-4M-Niveau berechnete Wert als bestätigt angesehen werden.

Der experimentelle Messfehler ist nicht durch Sublimation von TATP aus den vorbereiteten Presslingen zu erklären, da diese binnen 120 Minuten nach ihrer Zubereitung aus dem gasdicht verschlossenen Präparateglas genommen und im Bombenkalorimeter untersucht wurden. Die Reinheit der untersuchten TATP-Proben wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR geprüft und zeigte kein Signal der Methyl-Wasserstoffkerne des Dimeren oder andere Verunreinigungen. Derartige Verunreinigungen könnten allerdings den fehlerhaften Literaturwert erklären.

Die Verbrennungswärme von HMTD wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht bombenkalorimetrisch bestimmt, da der berechnete Wert der Bildungsenthalpie dem Literaturwert hinreichend entspricht.

## 5. Berechnungen der Detonationsparameter

Das EXPLO5-Computerprogramm<sup>[15]</sup> erlaubt die Berechnung der Detonationsparameter aus der Bildungsenergie bei bekannter Dichte und Zusammensetzung einer Verbindung. Als Dichten von TATP, HMTD und BTTH wurden die Dichten der Kristallstrukturuntersuchungen angenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

**Tabelle 3.** Berechnete Detonationsparameter von TATP, HMTD und BTTH

	TATP			HMTD		BTTH
$\Delta_f U_{(s)}$ (kJ/kg)	-2675.7 <sup>a</sup>	-387.9 <sup>[14]</sup>	-4017.5 <sup>b</sup>	-1181.6 <sup>a</sup>	-1609.5 <sup>[14]</sup>	+1280.6
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )		1.23 <sup>[16]</sup>		1.582 <sup>[17]</sup>		1.679 <sup>[8]</sup>
$\Omega$ (%)		-151.2		-92.2		-109.7
$Q_v$ (kJ/kg)	-4237	-5026	-2930	-5665	-5246	-6304
$T$ (K)	2417	3156	1887	3383	3189	3485
$p$ (kbar)	106	118	80	219	204	297
$D$ (m/s)	6060	6101	5435	7522	7292	8626
$V_0$ (L/kg)	773	793	765	764	763	764

<sup>a</sup>) aus CBS-4M-Berechnung; <sup>b</sup>) aus bombenkalorimetrischen Messungen.

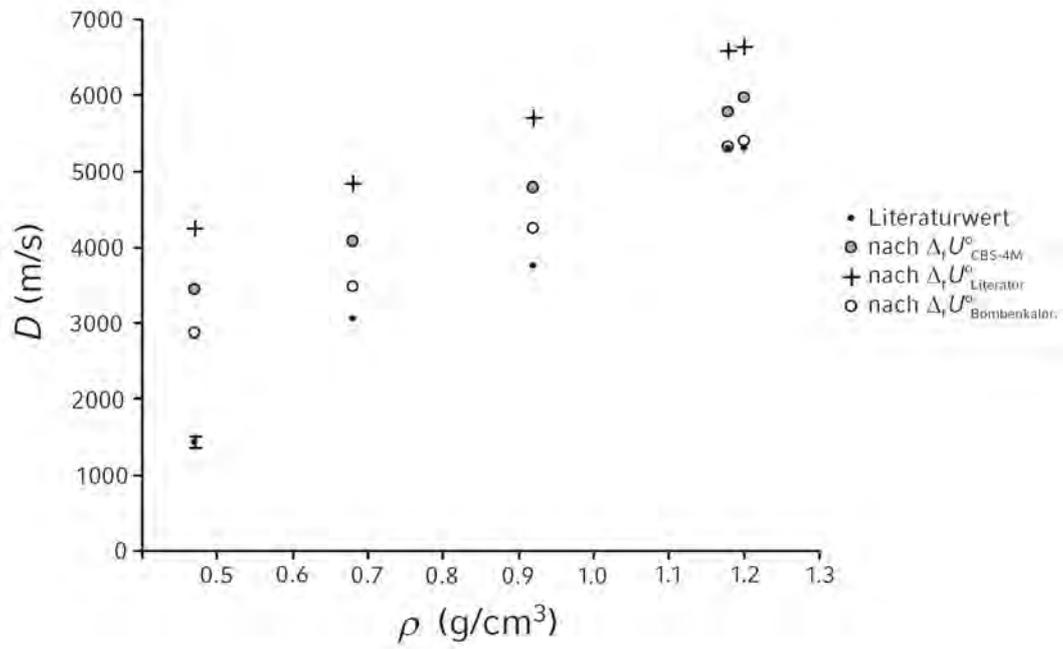
Da für die Verbindungen TATP und HMTD die Detonationsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Dichten bereits experimentell bestimmt wurden, bietet sich ein Vergleich der berechneten Detonationsgeschwindigkeiten mit den Messwerten an (Tabelle 4).

**Tabelle 4.** Berechnete und experimentelle Detonationsgeschwindigkeiten von TATP und HMTD

$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$D_{Lit}$ (m/s) (Messung)	$D_{calc}$ (m/s)		
		CBS-4M	Literatur	Bombenkalorimeter
TATP:				
0.47	1430±80 <sup>[18]</sup>	3449	4253	2869
0.68	3065 <sup>[19]</sup>	4073	4834	3480
0.92	3750 <sup>[20]</sup>	4786	5698	4239
1.18	5300 <sup>[20]</sup>	5785	6584	5326
1.20	5290 <sup>[2]</sup>	5962	6643	5397
HMTD:				
0.38	2820±200 <sup>[18]</sup>	? <sup>a</sup>	? <sup>a</sup>	
0.88	4511 <sup>[2]</sup>	5261	5173	
1.10	5100 <sup>[2]</sup>	5885	5742	

<sup>a</sup>) Mit EXPLO5.03 nicht berechenbar.

Beachtenswert ist, dass alle Bildungsenthalpien höhere Detonationsgeschwindigkeiten aus Berechnungen erwarten lassen, als experimentell gefunden wurden, und dass die auf Grundlage der bombenkalorimetrischen Messungen der vorliegenden Arbeit berechneten Detonationsparameter für TATP mit allen Literaturwerten der Detonationsgeschwindigkeiten – insbesondere bei höheren Dichten – am besten übereinstimmen (Abbildung 5).



**Abbildung 5.** Vergleich berechneter und experimenteller Detonationsgeschwindigkeiten von TATP.

## 6. Fazit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Bildungsenthalpien und -energien der Peroxid-Explosivstoffe TATP, HTMD und BTTH quantenchemisch auf CBS-4M-Niveau berechnet und mit literaturbekannten Messwerten verglichen. Die dabei beobachtete deutliche Diskrepanz zwischen den Werten für TATP war der Grund für bombenkalorimetrische Messungen der Verbrennungswärme der Verbindung. Die so erhaltenen experimentellen Daten sprechen eher für die theoretisch berechnete Bildungsenergie als für den als widerlegt anzusehenden Literaturwert.

Zudem zeigten Berechnungen der Detonationsgeschwindigkeiten von TATP bei verschiedenen Dichten ausgehend von Literatur-, CBS-4M-Rechen- und Messwert der Bildungsenergie deutlich bessere Übereinstimmung der CBS-4M-Rechnung- und Messwert-basierten Detonationsgeschwindigkeiten mit Literaturwerten der experimentell bestimmten Detonationsgeschwindigkeiten.

Die berechneten Bildungsenthalpien der Verbindungen HMTD und BTTH wurden ebenfalls zur Berechnung der Detonationsparameter genutzt. HMTD zeigte eine gute Übereinstimmung der Bildungsenthalpie-Werte aus der Literatur mit den Werten der Berechnung, die mit Hilfe des EXPLO5-Computerprogrammes<sup>[15]</sup> erhaltenen Detonationsgeschwindigkeiten liegen in beiden Fällen über den Ergebnissen experimenteller Messungen. Für die Verbindung BTTH gibt es bislang weder theoretisch noch experimentell ermittelte Bildungsenthalpie- oder Detonationsgeschwindigkeitswerte in der Fachliteratur, die vorliegende Arbeit schließt diese Lücke.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1. Triacetontriperoxid (TATP)

Nach <sup>[9]</sup> wurde zu einer mit dem Trockeneis-Aceton-Kältebad gekühlten Lösung von Wasserstoffperoxid (30 %ig, 6 mL, 59 mmol) in Aceton (5 mL, 68 mmol) sehr langsam binnen 35 Minuten bei  $-30$  bis  $-10$  °C Schwefelsäure (konz., 3 mL, ca. 56 mmol) gegeben. Die resultierende Suspension eines farblosen Feststoffs wurde mit Dichlormethan (20 mL) versetzt und in einen Scheidetrichter überführt, wo sie langsam Raumtemperatur annahm. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser (2×20 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die organische Phase zum Einengen bei Raumtemperatur in einem offenen Gefäß belassen. Nach Umkristallisation aus Methanol (20 mL) wurden 0.53 g (11 %) TATP als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.27$  (s) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 107.1$  (C<sub>quart</sub>), 20.9 (CH<sub>3</sub>) ppm.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3418 w, 2999 w, 2947 w, 1632 vw, 1463 w, 1364 m, 1275 w, 1234 w, 1175 vs, 938 m, 885 s, 841 m, 785 s, 702 w.

Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3014 (61), 2999 (72), 2948 (100), 1450 (27), 1275 (7), 1205 (8), 1017 (5), 947 (34), 888 (32), 866 (41), 844 (29), 618 (7), 557 (37), 401 (19), 307 (30), 243 (23).

### 7.2. Hexamethylentriperoxididiamin (HMTD)

Unter Kühlung mit einer Eis-Salz-Kältemischung wurde eine Lösung von Urotropin (0.80 g, 5.7 mmol) in Wasserstoffperoxid (30 %ig, 2 mL, 20 mmol) bei 0 °C mit Zitronensäure (0.77 g, 4.0 mmol) binnen 10 Minuten versetzt und nach zweistündigem Rühren bei 0–5 °C für 24 Stunden bei Raumtemperatur in einem offenen Gefäß belassen.

Der erhaltene farblose Feststoff wurde abfiltriert und nach Waschen mit Wasser (10 mL) und Ethanol (20 mL) über Blaugel getrocknet. Es wurden 0.73 g (27 %) HMTD als farbloser Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.79$  (s) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 90.5$  (CH<sub>2</sub>) ppm.

IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2910 vw, 1689 w, 1568 w, 1469 w, 1445 w, 1419 w, 1360 s, 1337 m, 1290 w, 1257 m, 1231 s, 1054 s, 1033 s, 961 s, 949 vs, 905 m, 873 s, 777 m.

Raman (300 mW):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2965 (84), 2931 (100), 1439 (30), 1421 (30), 1398 (53), 1365 (14), 1339 (17), 1235 (10), 976 (12), 950 (26), 910 (24), 898 (24), 772 (91), 583 (19), 572 (19), 413 (77), 297 (30).

**Literatur**

- [1] R. Wolffenstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 2265-2269.
- [2] B. T. Fedoroff, *Encyclopedia of Explosives and Related Items*, Picatinny Arsenal, New Jersey, USA, **1960-1983**.
- [3] J. Köhler, A. Homburg, R. Meyer, *Explosivstoffe*, 10 Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [4] F. Dubnikova, R. Kosloff, J. Almog, Y. Zeiri, R. Boese, H. Itzhaky, A. Alt, E. Keinan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1146-1159.
- [5] L. Legler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 3343-3351.
- [6] J. L. Vennerstrom, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 64-67.
- [7] C. von Girsewald, H. Siegens, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 492-498.
- [8] S. N. Whittleton, P. Seiler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2614-2616.
- [9] J. C. Oxley, J. L. Smith, H. Chen, *Propell., Explos., Pyrot.* **2002**, *27*, 209-216.
- [10] A. Beveridge, *Forensic Investigation of Explosives*, Taylor & Francis Group, **1998**.
- [11] D. Sülzle, P. Klæboe, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *A42*, 165-170.
- [12] R. Schulte-Ladbeck, A. Edelmann, G. Quintas, B. Lendl, U. Karst, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 8150-8155.
- [13] M. S. Westwell, M. S. Searle, D. J. Wales, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5013-5015.
- [14] ICT, *ICT-Thermodynamic Code (library)*, 1998-2000.
- [15] M. Suceska, *EXPLO5 Program*, Zagreb, HR, 2005.
- [16] P. Groth, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 1311-1329.
- [17] W. P. Schaefer, J. T. Fourkas, B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2461-2463.
- [18] V. V. Kuzmin, M. Y. Solov'ev, Y. B. Tuzkov, G. D. Kozak, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2008**, *5*, 77-85.
- [19] M. Rohrlich, W. Sauermilch, *Z. Gesamte Schiess- Sprengstoffwes.* **1943**, *38*, 97-99.
- [20] H. Muraour, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1932**, *51*, 1152-1166.

# Material und Methoden



*Schemie is Natur zu stark herabgesetzte Preise.*



Jürgen von MANGER  
(\* 6. März 1923, † 15. März 1994)  
Schauspieler, literarischer Kabarettist und  
Komiker



# Material und Methoden

Der Autor verleiht an dieser Stelle seiner tief empfundenen Dankbarkeit all den tapferen Männern und Frauen der Analytik-Abteilung des Departments Chemie und Biochemie gegenüber, welche Tag für Tag im Dienste der Wissenschaft ihr Leben und ihre körperliche Unversehrtheit aufs Spiel setzen, Ausdruck.

## 1. Synthesen

Die verwendeten **Chemikalien** wurden dem Laborvorrat entnommen und ohne vorherige Reinigung verwendet.

**Säulenchromatographische Aufarbeitung** wurde mit Kieselgel 60 ( $\varnothing$  40–60  $\mu\text{m}$ ) der Firma Merck durchgeführt, als Fließmittel fanden Dichlormethan oder Chloroform Verwendung.

Als **Schutzgas** wurde Stickstoff der Reinheit 5.0 (Firma *Air Liquide*) verwendet.

**Kernresonanzspektren** wurden an den institutseigenen Geräten *Jeol Eclipse 400*, *Jeol Eclipse 270* und *Jeol EX400* bei 25 °C vermessen, zur Referenzierung der isotropen chemischen Verschiebung  $\delta$  dienten als externe Standards Tetramethylsilan ( $^{13}\text{C}$ , 100.6 MHz bzw. 67.9 MHz;  $^1\text{H}$ , 399.8 MHz bzw. 270.2 MHz) und Nitromethan ( $^{14}\text{N}$ , 28.9 MHz;  $^{15}\text{N}$ , 40.6 MHz).

## 2. Charakterisierungen

**Infrarotspektren** wurden an dem institutseigenen *Perkin Elmer Spectrum BX*-FTIR-Gerät mit *Smiths DuraSampIR*-ATR-Einheit in Substanz vermessen.

Die Messung von **Raman-Spektren** erfolgte am arbeitskreiseigenen *Perkin Elmer Spectrum 2000 NIR FT-Raman*-Gerät mit *Perkin Elmer Diode Pumped Nd:YAG Laser*-Lichtquelle.

**Schmelzpunkte** wurden am institutseigenen *Büchi*-Schmelzpunktapparat *Melting Point B-540* gemessen und sind unkorrigiert.

**Brechungsindices** wurden an einem ABBE-Refraktometer der Firma *Carl Zeiss* vermessen.

Die Messungen von **Schlag-, Reibe- und Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung** erfolgten an den arbeitskreiseigenen Geräten nach Richtlinien der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), **DSC-Messungen** am arbeitskreiseigenen *Perkin Elmer Pyris 6 DSC*-Gerät mit einer Heizrate von 5 °C/min und **RADEX-Messungen** am arbeitskreiseigenen *FlexyTSC*-System mit RADEX-Ofen V5 der Firma *SYSTAG* an Substanzgemischen mit Quarzsand oder Kieselgel.

**Röntgenstrukturuntersuchungen** wurden am institutseigenen *Oxford Diffraction XCalibur3* mit *Sapphire* CCD-Detektor, *Enhance* Molybdän- $K_{\alpha}$ -Strahlenquelle und Vierkreis-Kappa-Plattform bei 100 K vermessen. Die Strukturen wurden mit *SHELXS* oder *SIR97* gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Vollmatrixverfahren auf  $F^2$ -Werten verfeinert (*SHELXL*)<sup>[1, 2]</sup>.

**Gaschromatographie-gekoppelte Massenspektren (GC/EI)** wurden an einem *Varian 3400*-Gaschromatographen mit split-splitlos-Injektor und Autosampler *A200S* aufgenommen. Für die Trennung wurde eine *CS Supreme-5*-Kapillartrennsäule von 25 m Länge, einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einer Filmdicke von 0.25  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Das Trägergas war Helium mit einer Flußrate von etwa 1.5 mL/min. Die Temperatur des Injektors und der direkten Kopplung zum Massenspektrometer *Finnigan MAT 95* betrug 250 °C. Der Säulenofen wurde von 50 °C (1 Minute isotherm) bis 300 °C (4 Minuten isotherm) mit einer Rate von 25 °C/min geheizt. Jeweils 0.1 bis 1  $\mu\text{L}$  Probenlösung wurde mit einem Split von etwa 1:10 injiziert.

**Bombenkalorimetrische Messungen** wurden an einem *Parr 1356*-Bombenkalorimeter (static jacket) mit *Parr 207A*-Sauerstoff-Flasche für die Verbrennung hochenergetischer

Materialien durchgeführt. Die Proben wurden durch Formdruck einer Mischung von Benzoesäure (ca. 1 g) mit der Probensubstanz (ca. 100–200 mg) vorbereitet. Ein *Parr 1755*-Drucker wurde an das Kalorimeter angeschlossen, um die Vorgänge im Kalorimeter zu dokumentieren. Die Verbrennungswärmen ergaben sich als arithmetisches Mittel der Messwerte mehrerer Messungen (Anzahl der Messungen in Klammern angegeben).

Messungen der **Detonationsparameter** wurden in einer arbeitskreiseigenen Detonationskammer vom Typ *KV-250* der Firma *OZM Research s.r.o.*, Hrochův Týnec, Tschechien, vorgenommen.

**Hochgeschwindigkeitsfilmaufnahmen** wurden mit einer *Speedcam Visario g2* der Firma *Weinberger Deutschland GmbH*, Erlangen, mit einer zeitlichen Auflösung von 2000–4000 Bildern/s aufgezeichnet.

### 3. Berechnungen

Berechnungen der **Bildungsenthalpie** wurden auf CBS-4M-Niveau<sup>[3, 4]</sup> durchgeführt. Das CBS-Verfahren optimiert zunächst die Molekülgeometrie auf HF/3-21G(d)-Niveau, auf welchem ebenfalls die Nullpunktsenergie berechnet wird. Mit einer SCF-Berechnung wird die Energie grob abgeschätzt und mit einer MP2/6-31+G-Berechnung mit CBS-Extrapolation in bis zu zweiter Ordnung korrigiert. Beiträge höherer Ordnung wurden mit einer MP4(SDQ)/6-31+(d,p)-Berechnung angenähert. Im hier verwendeten CBS-4M-Verfahren wird eine minimierte Populationslokalisierung verwendet, zudem ist dieses Verfahren gegenüber der CBS-Methode re-parameterisiert und beinhaltet zusätzliche empirische Korrekturen.

Die Energie der Gasphasen-Spezies M wurde nach der Atomisierungsenergie-Methode berechnet (vgl. Tabelle 1):

$$\Delta_f H^\circ(M_{(g)}) = H(M) - \sum H^\circ + \sum \Delta_f H^\circ$$

Dabei bezeichnen sie Terme  $\sum H^\circ$  und  $\sum \Delta_f H^\circ$  jeweils die Summen der Standardenthalpien bzw. Standardbildungsenthalpien<sup>[5]</sup> aller für die Bildung von M benötigten Atome.

**Tabelle 1.** Enthalpien der Gasphasen-Spezies M

M		$\Delta_f H^\circ(M_{(g)})$ (kcal/mol)
Ammonium-Kation	$\text{NH}_4^+$	+151.9 (+147.9 <sup>[6]</sup> )
Triaminoguanidinium-Kation	$\text{C}(\text{NHNH}_2)_3^+$	+208.8
Uronium-Kation	$\text{CH}_5\text{N}_2\text{O}^+$	+103.7
BNTNAP	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_{12}\text{O}_6$	+180.7
BNTE	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_{10}\text{O}_4$	+160.6

Die Gitterenergien  $U_L$  und -enthalpien  $\Delta_L H$  für Salze wurden aus den entsprechenden Molekülvolumina nach JENKINS *et al.*<sup>[7, 8]</sup> berechnet. Mit den berechneten Gitterenthalpien wurden die Bildungsenthalpien der Gasphasen-Spezies in die Standardbildungsenthalpien umgerechnet. Für Neutralverbindungen wurde die Bildungsenthalpie der Gasphasen-Spezies mit Hilfe der Sublimationsenthalpie  $\Delta_{\text{sub}} H$  im Falle von Feststoffen und mit Hilfe der Verdampfungsenthalpie  $\Delta_{\text{vap}} H$  im Falle von Flüssigkeiten zur molaren Standardbildungsenthalpie der Verbindung in der kondensierten Phase umgerechnet. Sublimations- und Verdampfungsenthalpie können aus Schmelz- ( $F_p$  in K), Zersetzungs- ( $T_{\text{dec}}$  in K) oder Siedepunkt ( $K_p$  in K) der Verbindung nach den TROUTONSchen Regeln abgeschätzt werden:<sup>[9]</sup>

$$\Delta_{\text{sub}} H = 188 \text{ J}/(\text{mol K}) \cdot F_p$$

$$\Delta_{\text{sub}} H = 188 \text{ J}/(\text{mol K}) \cdot T_{\text{dec}}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = 90 \text{ J/(mol K)} \cdot K_p$$

Die damit erhaltenen molaren Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_{\text{m}}H$ ) wurden zur Berechnung der molaren Festphasen-Bildungsenergien ( $\Delta_{\text{m}}U$ ) nach

$$\Delta_{\text{m}}U = \Delta_{\text{m}}H - \Delta n RT$$

mit der Änderung  $\Delta n$  der Stoffmenge der gasförmigen Komponenten benötigt.

**Detonationsparameter** ( $Q_v$ ,  $T$ ,  $p$  und  $D$ ) wurden mit dem EXPL05-Computerprogramm<sup>[10, 11]</sup> ausgehend von der Standardbildungsenergie  $\Delta_f U^\circ$  und der Dichte  $\rho$  der energetischen Verbindung berechnet (vgl. Kapitel „Hintergrund“).

**Charakteristische Schwingungsbanden in IR- und Raman-Spektren** wurden mit B3 Drei-Parameter-Hybridfunktional nach Becke mit LYP-Korrelationsfunktional (B3LYP)<sup>[12]</sup> berechnet. Für die Atome H, C, N und O wurde ein korrelationskonsistenter Doppel-Zeta-Basissatz (cc-pVDZ) benutzt<sup>[13-17]</sup>, das Programm Gaussian fand in der Version G03W<sup>[18]</sup> Anwendung.

#### 4. Literatur

- [1] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, GE, 1997.
- [2] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, R. Spagna, *SIR97*, 1997.
- [3] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532-6542.
- [4] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598-2619.
- [5] NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [6] D. A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*, 2 Aufl., Cambridge Univ. Press, Cambridge, GB, **1982**.
- [7] H. D. B. Jenkins, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4378-4388.
- [8] H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3609-3620.
- [9] M. S. Westwell, M. S. Searle, D. J. Wales, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5013-5015.
- [10] M. Suceska, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1991**, *16*, 197-202.
- [11] M. Suceska, *EXPLO5 Program*, Zagreb, HR, 2005.
- [12] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
- [13] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- [14] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796-6806.
- [15] K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7410-7415.
- [16] A. K. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning, Jr., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *388*, 339-349.
- [17] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358-1371.
- [18] M. J. T. Frisch, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *Gaussian 03, Revision A.1*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.

# Anhang



## Lebenslauf

\* 22.03.1982 München

### Ausbildung

2007–2009	Promotion, Anorganische Chemie Ludwig-Maximilians-Universität München
2007	M. Sc., Anorganische Chemie Ludwig-Maximilians-Universität München
2005–2007	Studium Chemie (Hauptstudium) Ludwig-Maximilians-Universität München
2005	B. Sc. Chemistry and Biochemistry Ludwig-Maximilians-Universität München
2002–2005	Studium Chemie und Biochemie Ludwig-Maximilians-Universität München
2001	Abitur

### Auszeichnungen

2001	Teilnahme an der Internationalen Chemie-Olympiade (IChO)
2007	Römer-Preis, Ludwig-Maximilians-Universität München

### Publikationen und Präsentationen

#### Journal-Artikel

- [1] Computed Thermodynamic and Explosive Properties of 1-Azido-2-nitro-2-azapropene (ANAP), T. M. Klapötke, F. X. Steemann, M. Sucasca, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2008**, *33*, 213–218.
- [2] Facile Synthesis and Crystal Structure of 1,1,1,3-Tetranitro-3-azabutane, T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, G. Spieß, F. X. Steemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1244–1246.
- [3] Preparation, Characterization, and Sensitivity Data of Some Azidomethyl Nitramines, T. M. Klapötke, B. Krumm, F. X. Steemann, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2009**, *34*, 13–23.
- [4] Hands on Explosives: Safety Testing of Protective Measures, T. M. Klapötke, B. Krumm, F. X. Steemann, G. Steinhauser, *Safety Sci.*, im Druck.
- [5] Experimental and Theoretical Studies on Some Energetic Functionalized Trimethylamine Derivatives, T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, F. X. Steemann, K. Banert, Y. H. Joo, *Chem. Eur. J.* im Druck.

#### Konferenz-Beiträge

- [1] Novel Energetic Compounds Combining Nitramines and Tetrazoles, T. M. Klapötke, B. Krumm, F. X. Steemann, 10<sup>th</sup> Intl. Sem. New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM), Pardubice, Czech Republic, April 25 – 27, 2007.
- [2] New Energetic Materials for Nitrocellulose Based Propellants, G. Heeb, S. Wilker, T. M. Klapötke, B. Krumm, N. Mayr, S. Sproll, F. X. Steemann, 38<sup>th</sup> Intl. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, June 26 – 29, 2007.
- [3] A New Energetic Material – From the Laboratory Synthesis to the Technical Production, C. Wagner, G. Heeb, T. M. Klapötke, B. Krumm, F. X. Steemann, J. Weigand, 38<sup>th</sup> Intl. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, June 26 – 29, 2007.
- [4] Safety Testing of Protective Gloves, T. M. Klapötke, B. Krumm, N. Mayr, F. X. Steemann, G. Steinhauser, 11<sup>th</sup> Intl. Sem. New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM), Pardubice, Czech Republic, April 9 – 11, 2008.

- [5] Preparation and Properties of Energetic Trimethylamine Derivatives, T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, F. X. Steemann, 12<sup>th</sup> Intl. Sem. New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM), Pardubice, Czech Republic, April 1 – 3, 2009.
- [6] Investigation of Products and Velocity of Detonation of „Improvised Explosive Filler“, N. Barl, T. M. Klapötke, B. Krumm, S. Scheutzow, F. X. Steemann, 12<sup>th</sup> Intl. Sem. New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM), Pardubice, Czech Republic, April 1 – 3, 2009.

### **Berufliche Erfahrungen**

1998–2001	Hilfskraft bei der Konditorei Beer in Unterhaching
2001–2005	Privater Nachhilfelehrer in Chemie
2001–2002	Grundwehrdienst (GebPiBtl 8, Pionier, Sanitäter)
2002	Hilfskraft in der Abendaufsicht bei der Gemeinde Unterhaching Hilfskraft in der Sauna der Sportpark Ottobrunn GmbH
2004–2007	Mehrere befristete Anstellungen als Studentische Hilfskraft der Ludwig-Maximilians-Universität München (Fak. Chemie)

## Abkürzungen und Konventionen

Abkürzung	Bedeutung
a. u.	<i>arbitrary unit</i> , d.i. willkürliche Einheit
ANFO	<b>A</b> mmonium <b>n</b> itrat- <b>F</b> uel- <b>O</b> il-Sprengstoff
BAM	<b>B</b> undes <b>a</b> nstalt für <b>M</b> aterialforschung und -prüfung
DNMT <sup>2-</sup>	5-Dinitromethyltetrazolat (Dianion)
DNMTH <sup>-</sup>	5-Dinitromethylen-4,5-dihydro-tetrazolat (Monoanion)
DNMTH <sub>2</sub>	5-Dinitromethylen-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -tetrazol und 5-Dinitromethyl-1 <i>H</i> -tetrazol
$E_{dr}$	Schlagempfindlichkeit (als einwirkende Fallenergie)
$E_{el}$	Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung (als Energie der einwirkenden Entladung)
Et	Ethyl
$F_r$	Reibeempfindlichkeit (als einwirkende Reibkraft)
HMX	1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocan (auch Octol oder <i>his majesty's explosive</i> bzw. <i>high molecular weight explosive</i> )
IED	<i>improvised explosive device</i> , d.i. eigenlaborierter Sprengsatz bzw. Sprengfalle
IR	Infrarot(spektroskopie)
KBX	Bis-(1,3-dinitratoprop-2-yl)-nitramin ( <b>k</b> öniglich- <b>b</b> ayerischer Explosivstoff)
LIBS	<i>laser induced breakdown spectroscopy</i>
LIDAR	<i>light detection and ranging</i>
Me	Methyl
n.a.	nicht anwendbar
n.b.	nicht bestimmt
NIMAG	<i>number of imaginary frequencies</i> , d.i. Anzahl imaginärer Frequenzen
NC	Nitrocellulose
NQ	Nitroguanidin
PETN	<b>P</b> entaerythritol <b>t</b> etranitrat ( $C(CH_2ONO_2)_4$ )
PF-LIF	<i>photo fragment laser induced fluorescence spectroscopy</i>
PLF-MIR	<i>pulsed laser fragmentation mid infrared spectroscopy</i>
$p_{vap}$	Dampfdruck
RDX	<b>R</b> oyal <b>D</b> emolitions <b>E</b> xplosive, bzw. <b>R</b> esearch <b>D</b> epartment <b>E</b> xplosive, d.i. 1,3,5-Trinitrohexahydro-1,3,5-triazin
SprengG	Sprengstoff-Gesetz
$T_{dec}$	Zersetzungstemperatur
tert	tertiär
TNT	2,4,6- <b>T</b> rin <b>i</b> tro <b>t</b> oluol
$zpe$	<i>zero point energy</i> , d.i. Nullpunktsenergie
$\Omega$	Sauerstoffbilanz

Weitere Abkürzungen und Variablen in Gleichungen werden bei den jeweiligen Gleichungen im Text erklärt.

SI-Präfixe wurden nach DIN 1301 angegeben, anstelle der SI-Einheit Pascal (Pa) wurde für Drucke Bar (bar) verwendet. Gehalte und Anteile in Prozent bezeichnen soweit nicht anders angegeben Massenanteile (wt%).

In Abbildungen molekularer Strukturen verwendete Schwingungsellipsoide bilden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50 % ab.