

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

# Tetrazole und Triazole als neuartige Oxidationsmittel in IR-Täuschkörpern

vorgelegt von  
Hendrik RADIES  
aus  
Soltau

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.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'H. Radner'.

München, den 16. November 2009

Dissertation eingereicht am 18. 11. 2009

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Konstantin KARAGHIOSOFF

Mündliche Prüfung am 14. 12. 2009

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2006 bis November 2009 am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE

angefertigt.

## DANKSAGUNG

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke für das interessante und vielseitige Thema sowie für die Bereitstellung aller notwendigen Materialien und Geräte. Darüber hinaus möchte ich mich bei meinem Doktorvater herzlich für die stete Diskussionsbereitschaft und unkomplizierte Art bedanken, mit der er meine Forschung unterstützte.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff, der jederzeit ein offenes Ohr für mich hatte und Fragen jeglicher Art mit viel Geduld beantwortete. Desweiteren danke ich ihm für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Der Firma Diehl BGT Defence GmbH & Co. KG im speziellen Herrn Dr. A. Hahma sowie Dr. E.-C. Koch danke ich für die Zusammenarbeit und für die Durchführung zahlreicher Messungen. Der Ludwig-Maximilians-Universität danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Der Arbeitsgruppe möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen, da ich trotz norddeutscher Wurzeln gut aufgenommen und immer unterstützt wurde. D3.110 danke ich für viele heitere sowie energetische Stunden und der „Kaffeerunde“ für die nette Ablenkung vom Laboralltag.

Auch danke ich meinen F-Praktikanten und Bachelor-Studenten die sich alle sehr motiviert und überaus engagiert gezeigt haben. Frau Irene Scheckenbach danke ich für viele hilfreiche Dienste.

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>1 Energetische Materialien</b>	<b>1</b>
1.1 Pyrotechnik	3
1.1.1 Wärmeerzeugende Pyrotechnika	4
1.1.2 Raucherzeugende Pyrotechnika	6
1.1.3 Lichterzeugende Pyrotechnika	6
1.2 IR-Täuschkörper (decoy flares)	8
<b>ZIELSETZUNG</b>	<b>19</b>
<b>DISKUSSION</b>	<b>21</b>
<b>2 Monosubstituierte-5-perfluoralkyltetrazolate als Oxidationsmittel für IR-Täuschkörper</b>	<b>21</b>
2.1 Natrium-5-perfluoralkyltetrazolate	21
2.1.1 Darstellung von Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten aus den korrespondierenden Amiden	22
2.1.2 Analytische Daten der Natrium-5-perfluoralkyltetrazolate	23
2.2 Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate	31
2.2.1 Darstellung von Ammonium-5-perfluorpropyltetrazolat	31
2.2.2 Analytische Daten der Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate	32
2.3 Guanidinium-5-perfluorpropyltetrazolate	44
2.3.1 Darstellung von Guanidinium-5-perfluorpropyltetrazolat	44
2.3.2 Analytische Daten der Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate	45
2.4 Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate	55
2.4.1 Darstellung von Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat	55
2.4.2 Analytische Daten der Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate	56
2.5 Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate	68
2.5.1 Darstellung von den Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten	68
2.5.2 Analytische Daten der Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate	69
2.6 Triaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate	79
2.6.1 Darstellung von Triaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat	79
2.6.2 Analytische Daten der Triaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate	80
2.7 Melaminium-5-perfluoralkyltetrazolate	86
2.7.1 Darstellung von den Melaminium-5-perfluoralkyltetrazolaten	86
2.7.2 Analytische Daten der Melaminium-5-perfluoralkyltetrazolate	86
2.8 Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolat	94
2.8.1 Darstellung von Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolat	94
2.8.2 Analytische Daten der Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolate	95
2.9 Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolat)	98
2.9.1 Darstellung von Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolat)	98
2.9.2 Analytische Daten der Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolate)	98
2.10 Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolat)	103
2.10.1 Darstellung von Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolat)	103

2.10.2	Analytische Daten der Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolate)	103
<b>3</b>	<b>Fluorhaltige monosubstituierte Tetrazole und Tetrazolate</b>	<b>107</b>
3.1	5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol	108
3.1.1	Darstellung von 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol	108
3.1.2	Analytische Daten der 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazole und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazole	109
3.2	Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	113
3.2.1	Darstellung von Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	113
3.2.2	Analytische Daten vom Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	114
3.3	Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	115
3.3.1	Darstellung von Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat aus m-Trifluormethylbenzotrill	115
3.3.2	Analytische Daten vom Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	115
3.4	Guanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	117
3.4.1	Darstellung vom Guanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat aus 3-Trifluormethylbenzotrill	117
3.4.2	Analytische Daten vom Guanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	118
3.5	Aminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	119
3.5.1	Darstellung vom Aminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)	119
3.5.2	Analytische Daten vom Aminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	119
3.6	Diaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	120
3.6.1	Darstellung vom Diaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	120
3.6.2	Analytische Daten vom Diaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	121
3.7	Triaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	121
3.7.1	Darstellung vom Triaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	121
3.7.2	Analytische Daten vom Triaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	122
3.8	Magnesiumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	123
3.8.1	Darstellung vom Magnesiumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazola	123
3.8.2	Analytische Daten vom Magnesiumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	123
3.9	Bariumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	124
3.9.1	Darstellung vom Bariumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	124
3.9.2	Analytische Daten vom Bariumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	125
3.10	Lithium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	125
3.10.1	Darstellung vom Lithium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	125
3.10.2	Analytische Daten vom Lithium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat	126
<b>4</b>	<b>Triazole als Oxidationsmittel in IR-Täuschkörpern</b>	<b>127</b>
4.1	Fluorhaltige 1H,1H-Alkylazide	128
4.1.1	Fluorhaltige 1H,1H-Alkyltoluolsulfonate	130
4.1.2	Fluorhaltige 1H,1H-Alkylmethylsulfonate	138
4.1.3	Darstellung von fluorierten 1H,1H-Alkylaziden	144
4.1.4	Analytische Daten der fluorierten 1H,1H-Alkylazide	145
4.2	1,2,3-Triazole	155
4.2.1	Fluorierte 1H-(1-Alkyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäuren	157
4.2.2	Komplexe des 1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat	163
4.2.3	Fluorierte 1H-(1H,1H-Alkyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazole	170

<b>5</b>	<b>Untersuchung von neuartigen IR-Täuschkörpermischungen</b>	<b>181</b>
5.1	Probenvorbereitung	181
5.2	Messapparatur	184
5.3	Ergebnisse der radiometrischen Messungen	185
	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>189</b>
	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>193</b>
<b>6</b>	<b>Analytik</b>	<b>193</b>
<b>7</b>	<b>Synthese von 5-perfluoralkyltetrazolaten</b>	<b>195</b>
7.1	Synthese von Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten ausgehend von den korrespondierende Amiden	195
7.2	Synthese von Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate	197
7.2.1	Synthese über 5-Perfluoralkyltetrazole mit Ammoniaklösung	197
7.2.2	Synthese über Silber 5-perfluoralkyltetrazolate mit Ammoniumchlorid	197
7.3	Synthese von Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate	199
7.3.1	Synthese über das Tetrazol mit Guanidin Carbonat	199
7.3.2	Synthese über Silbertetrazolate mit Guanidin Hydrochlorid	199
7.4	Synthese von Aminoguanidiniumtetrazolaten	201
7.4.1	Synthese über das Tetrazol mit Aminoguanidinium Hydrogencarbonat	201
7.4.2	Synthese über Silbertetrazolate mit Aminoguanidin Hydrochlorid	201
7.5	Synthese von Diaminoguanidiniumtetrazolaten	203
7.6	Synthese von Triaminoguanidiniumtetrazolaten	205
7.7	Synthese von Melaminium-5-perfluoralkyltetrazolaten	207
7.8	Synthese von Hydraziniumtetrazolaten	208
7.8.1	Synthese über das Tetrazol mit Hydrazin Monohydrat	208
7.8.2	Synthese über Silbertetrazolate mit Hydrazin Hydrochlorid	208
7.9	Synthese von Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolaten)	210
7.10	Synthese von Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolaten)	211
<b>8</b>	<b>Synthese von Fluorhaltigen monosubstituierten Tetrazolen und Tetrazolaten</b>	<b>214</b>
8.1	Synthese von 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol	214
8.2	Synthese von Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrzolat	215
8.3	Synthese von Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrzolat	216
8.4	Synthese von Guanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrzolat	217
8.5	Synthese von Aminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrzolat	217
8.6	Synthese von Diaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrzolat	218
8.7	Synthese von Triaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrzolat	219
8.8	Synthese von Magnesiumbis(5-(3-trifluormethylphenyl)tetrzolat)	219
8.9	Synthese von Barium bis(5-(3-trifluormethylphenyl)tetrzolate)	220
8.10	Synthese von Lithium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrzolat	220
<b>9</b>	<b>Synthese von fluorierten Alkylaziden und Triazolen</b>	<b>222</b>
9.1	Synthese von fluorierten 1H,1H-Alkyltoluolsulfonaten	222
9.2	Synthese von fluorierten 1H,1H-Alkylmethansulfonaten	224
9.3	Synthese von fluorierten 1H,1H-Alkylaziden	226
9.4	Synthese von fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäuren	228

9.5	Synthese von fluorierten <i>1H</i> -(1H,1H-Alkyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazolen	232
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>235</b>
10.1	Abkürzungen	235
10.2	Daten der Kristallstrukturanalyse	236
10.3	Literatur	245

# Verbindungsnummerierung

---

- (1) Natrium-5-trifluormethyltetrazolat
- (2) Natrium-5-pentafluorethyltetrazolat
- (3) Natrium-5-heptafluorpropyltetrazolat
- (4) Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat
- (5) Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat
- (6) Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat
- (7) Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat
- (8) Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat
- (9) Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat
- (10) Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat
- (11) Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat
- (12) Aminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat
- (13) Diaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat
- (14) Diaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat
- (15) Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat
- (16) Triaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat
- (17) Triaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat
- (18) Triaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat
- (19) Melaminium-5-trifluormethyltetrazolat
- (20) Melaminium-5-pentafluorethyltetrazolat
- (21) Melaminium-5-heptafluorpropyltetrazolat
- (22) Hydrazinium-5-trifluormethyltetrazolat
- (23) Hydrazinium-5-pentafluorethyltetrazolat
- (24) Hydrazinium-5-heptafluorpropyltetrazolat
- (25) Calciumbis(5-trifluormethyltetrazolat)
- (26) Calciumbis(5-pentafluorethyltetrazolat)
- (27) Calciumbis(5-heptafluorpropyltetrazolat)
- (28) Bariumbis(5-trifluormethyltetrazolat)
- (29) Bariumbis(5-pentafluorethyltetrazolat)
- (30) Bariumbis(5-heptafluorpropyltetrazolat)
- (31) 5-(4-Trifluormethylbenzo)tetrazol
- (32) 5-(3-Trifluormethylbenzo)tetrazol
- (33) Natrium-5-(3-trifluormethylbenzo)tetrazolat
- (34) Ammonium-5-(3-trifluormethylbenzo)tetrazolat
- (35) Guanidinium-5-(3-trifluormethylbenzo)tetrazolat
- (36) Aminoguanidinium-5-(3-trifluormethylbenzo)tetrazolat
- (37) Diaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylbenzo)tetrazolat
- (38) Triaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylbenzo)tetrazolat
- (39) Magnesiumbis(5-(3-trifluormethylbenzo)tetrazolat)
- (40) Bariumbis(5-(3-trifluormethylbenzo)tetrazolate)
- (41) Lithium-5-(3-trifluormethylbenzo)tetrazolat
- (42) 1H,1H-Trifluorethyltoluolsulfonat
- (43) 1H,1H-Pentafluorpropyltoluolsulfonat 2
- (44) 1H,1H-Heptafluorbutyltoluolsulfonat 3
- (45) 1H,1H,5H-Octafluorpentyltoluolsulfonat

- (46) 1H,1H,3H-Tetrafluorpropylmethansulfonat
- (47) 1H,1H-Pentafluorpropylmethansulfonat
- (48) 1H,1H-Heptafluorbutylmethansulfonat
- (49) 1H,1H,5H-Octafluorpentylmethansulfonat
- (50) 1H,1H-Trifluorethylazid
- (51) 1H,1H,3H-Tetrafluorpropylazid
- (52) 1H,1H-Pentafluorpropylazid
- (53) 1H,1H-Heptafluorbutylazid
- (54) 1H,1H,5H-Octafluorpentylazid
- (55) 1-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure
- (56) 1-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure
- (57) 1-(1H,1H-Heptafluorbutyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure
- (58) 1-(1H,1H,5H-Octafluorpentyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure
- (59) Calciumbis(1-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat)
- (60) Kupferbis(1-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat)
- (61) Natrium-1-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat
- (62) 1-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol
- (63) 1*H*-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol
- (64) 1*H*-(1H,1H-Heptafluorbutyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol
- (65) 1*H*-(1H,1H,5H-Octafluorpentyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol

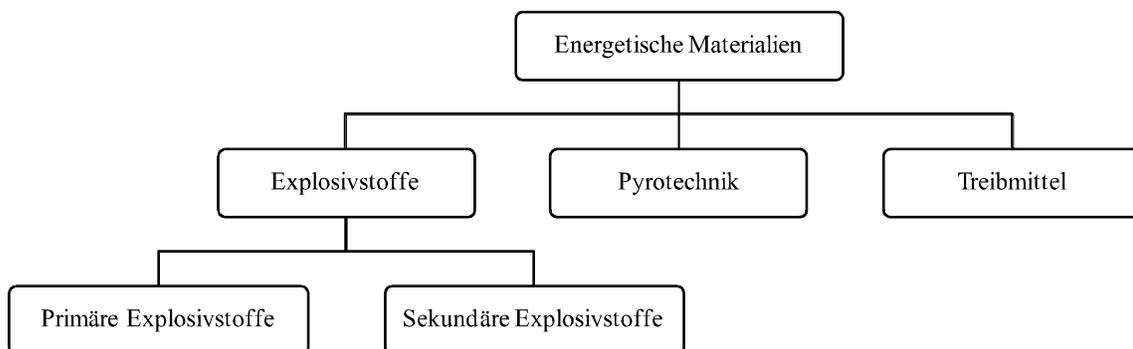
# EINLEITUNG

---

## 1 ENERGETISCHE MATERIALIEN

Unter energetischen Materialien versteht man metastabile Verbindungen, welche bei der Zersetzung hohe Mengen an Energie sowie zum Teil große Mengen an Gasen freisetzen. Diese Materialien sind unter gewöhnlichen Bedingungen (Druck, Temperatur) stabil und zum Teil gut handhabbar, gehen jedoch unter bestimmten Bedingungen stark exotherme Reaktionen ein.<sup>1</sup>

Man unterscheidet drei wichtige Typen von energetischen Materialien. Neben den Explosivstoffen (primäre und sekundäre) gibt es noch die Gruppe der Treibmittel und der Pyrotechnika.<sup>2</sup>



*Abbildung 1: Unterteilung von energetischen Materialien.*

Für energetische Materialien existieren drei wichtige Kenngrößen. Eine Größe ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_D$ , die ein Maß für die bei der Zersetzung freiwerdende Energie ist. Durch eine hohe freiwerdende Energie erhöht sich die mechanische Arbeit die geleistet werden kann. Die Energie und die mechanische Arbeit sind direkt proportional zueinander.

Eine weitere Kenngröße ist die Dichte  $\rho$  des Materials. Es gilt, je höher die Dichte des Stoffes, desto stärker sind die entstehenden Druckwellen nach der Zersetzung. Eine hohe Dichte des Materials bewirkt eine große Gasmenge, welche kurzfristig das Volumen des Ausgangsstoffs einnimmt. Lokal können dabei sehr hohe Drücke entstehen. HMX zum Beispiel erreicht einen maximalen Druck von ca. 380 kbar bei der Zersetzung.<sup>3</sup>

Die gebildete Gasmenge, welche bei einer Explosion oder Deflagration frei wird, ist das dritte Kriterium. Je größer die Molzahl  $N$  der entstehenden Gase ist, desto größer ist die mechanische Arbeit welche geleistet werden kann. Bei einer Explosion läuft die Ausdehnung der Gasmoleküle ungerichtet in alle Richtungen in einer sehr kurzen Zeit ab. Eine Ausnahme bilden hier z. B. die Hohlladungen.<sup>3</sup>

Den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Kriterien geben die Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_D$  (Geschwindigkeit mit der sich die Reaktionsfront in einem Stoff fortpflanzt) und dem Reaktionsdruck  $p_D$  wieder.<sup>4</sup>

$$v_D \sim \sqrt{N} \cdot \sqrt[4]{\Delta H_D} \quad (1)$$

$$p_D \sim \rho^2 \cdot N \cdot \sqrt{\Delta H_D} \quad (2)$$

Primäre Sprengstoffe zersetzen sich innerhalb sehr kurzer Zeit ( $\mu\text{s}$ - $\text{ms}$ ) mit einer relativ geringen Menge an Energie (400-600 kcal/kg) in Form einer Detonation nach einer Zündung durch Schlag, Reibung, Hitze oder elektrischer Entladung. Die Detonationsgeschwindigkeit beträgt ca. 2-4 km/s. Die primären Explosivstoffe dienen hauptsächlich zur Zündung von sekundären Explosivstoffen. Die Verwendung in der Pyrotechnik für einige Spezialeffekte ist ebenfalls bekannt. Beispiele für primäre Explosivstoffe sind Bleiazid oder auch Bleistyphnat.

Sekundäre Explosivstoffe setzen bei der Detonation eine Energiemenge von ca. 800-1400 kcal/kg frei. Die Detonationsgeschwindigkeit erreicht Werte von ca. 6-8 km/s. Das Resultat ist eine, im Vergleich zu den primären Explosivstoffen, deutlich höhere mechanische Wirkung. Die sekundären Explosivstoffe haben jedoch eine deutlich höhere Aktivierungsenergie und benötigen somit eine hohe Energiemenge zur Zündung. Die Zündung kann unter anderem durch Wärme oder mechanische Belastung erzielt werden. Häufig werden durch kleine Mengen eines primären Explosivstoffs die Zündbedingungen erzeugt. Sekundäre Explosivstoffe finden im militärischen sowie im zivilen Bereich Anwendung. Gängige sekundäre Explosivstoffe sind z. B. Hexogen (RDX) und Octogen (HMX).

Die Gruppe der Treibmittel kann unterteilt werden in Raketentreibstoffe und Treibladungspulver. Treibmittel zeichnen sich durch eine kontrollierte Deflagration aus. Hierbei

handelt es sich um eine schnelle Verbrennung, in welcher der Explosionsdruck nur durch die entstehenden und sich ausdehnenden Gase erzeugt wird. Wichtiges Kriterium für Treibmittel ist die konstante Hitze- und Gasentwicklung über einen langen Zeitraum (ms-min). Genutzt werden die Treibmittel z. B. als Raketentreibstoff aber auch als Nebel- und Rauchentwickler. Das bekannteste Treibmittel ist wohl das Schwarzpulver. Neue energetische Materialien wie das Ammoniumdinitramid werden zurzeit erprobt.<sup>5,6</sup>

Die Zersetzungsgeschwindigkeit pyrotechnischer Sätze liegt in etwa zwischen denen der Treibmittel und denen der primären Explosivstoffe. Im Gegensatz zu den anderen energetischen Materialien bilden pyrotechnische Sätze nicht nur Gas sondern auch gezielt feste oder flüssige Rückstände. Die Pyrotechnik kann in drei Untergruppen unterteilt werden. Zum einen gibt es die lichterzeugende Pyrotechnika, zu der auch die in dieser Arbeit beschriebenen Täuschkörper zur Abwehr gegen Lenkwaffen mit Infrarotsuchkopf gehören. Desweiteren gibt es wärme- sowie raucherzeugende Pyrotechnika.

Im Allgemeinen dienen energetische Materialien als Energiespeicher, welche die Energie zu einem gewünschten Zeitpunkt innerhalb kürzester Zeit freisetzen können. Die freiwerdende Energie kann aus Unterschiedlichen Quellen bezogen werden. Gewöhnlich enthalten energetische Materialien Sauerstoff, Stickstoff und oxidierbare Komponenten wie z.B. Kohlenstoff. Als Energiequelle dient eine im Material ablaufende Redox- oder Zersetzungsreaktion. Die Reaktion kann sowohl intramolekular sowie auch intermolekular ablaufen. Voraussetzung bei den Intramolekularen Redoxreaktionen ist, dass das energetische Material sowohl oxidierend als auch reduzierend wirken kann.<sup>7</sup>

## **1.1 Pyrotechnik**

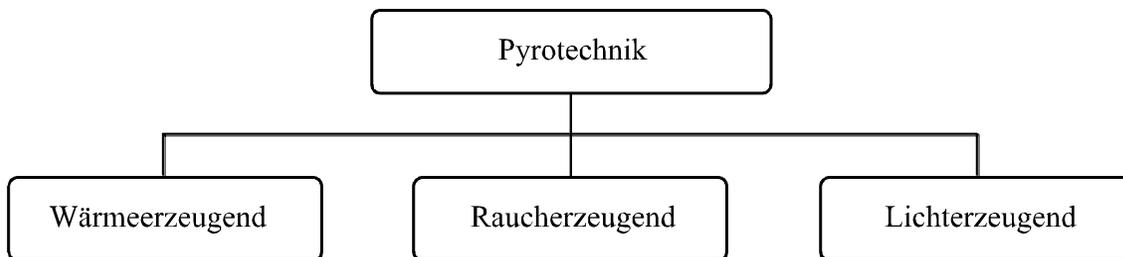
Unter dem Begriff Pyrotechnik (abgeleitet von den griechischen Wörtern pyr = Feuer und techne = Kunst) versteht man die Kunst des Feuers. Der erste pyrotechnische Satz wurde bereits vor 1000 Jahren von den Chinesen entwickelt. Es handelte sich um ein Gemisch aus Kaliumnitrat (65-80%), Kohlenstoff (10-25%) und Schwefel (10-20%). Diese Mischung ist heute als Schwarzpulver bekannt. Beimengungen von Strontiumnitrat und Bariumnitrat sorgten schon damals für ein rotes bzw. grünes Feuerwerk.

Die Pyrotechnik unterscheidet sich kaum von einer normalen Verbrennung. Unterschiede sind die höhere Verbrennungsgeschwindigkeit und die höhere Komplexität der pyrotechnischen Reaktionen. Es handelt sich hierbei, wie auch bei der Zersetzung von Explosivstoffen und Treibmitteln, um Redoxreaktionen zwischen einem oxidierenden und einem reduzierendem Teil

des pyrotechnischen Satzes. Ziel ist es, eine möglichst hohe Menge an Energie zu produzieren, welche eine Flamme oder Glut erzeugt. Mögliche ergänzende Bestandteile sind unter anderen Bindemittel, Treibladungen, Katalysatoren, Farbgeber oder auch Zusatzstoffe zur Erzeugung von Rauch- und Knalleffekten, welche in unterschiedlichen Mengen dem pyrotechnischen Satz beigefügt werden können. In Verbindung mit der hohen Energie kann so z. B. Rauch, Hitze oder eine Strahlung definierter Wellenlänge erzeugt werden.<sup>8</sup>

Die Zersetzungsprodukte von pyrotechnischen Sätzen sind im Gegensatz zu Explosivstoffen nicht immer gasförmig sondern oft flüssig oder fest. Ein weiterer Unterschied ist die Anzahl unterschiedlicher Verbindungen in einer Mischung. Sind bei Explosivstoffen oft die oxidierenden und reduzierenden Bereiche in einem Molekül vereinigt (z.B. RDX, HMX, TNT), so sind diese bei pyrotechnischen Sätzen meist auf mehrere Bestandteile verteilt. Hierdurch ist die Erzeugung einer homogenen Mischung mit definierten Korngrößen ein wichtiger Faktor bei der Produktion von pyrotechnischen Mischungen. Weiterhin haben Faktoren wie die Temperatur, Druck und Verdämmung einen großen Einfluss auf das Abbrandverhalten.

Wie bereits oben erwähnt unterscheidet man drei Klassen von Pyrotechnika. Neben den lichterzeugenden Mischungen gibt es wärme- sowie raucherzeugende Mischungen wie folgende Abbildung verdeutlicht.



*Abbildung 2: Unterteilung von Pyrotechnika.*

### 1.1.1 Wärmeerzeugende Pyrotechnika

Für wärmeerzeugende Pyrotechnika gibt es eine Reihe von Anwendungsbeispielen. Die pyrotechnischen Mischungen werden in Brandsätzen, in Detonatoren, als Verzögerungssätze, als Aufschlagzünder und in Zündsätzen eingesetzt. Pyrotechnische Mischungen welche als Zündmittel („primers“) oder als Anzündmittel („first fires“) genutzt werden sind häufig leicht zu Zünden, wohingegen Mischungen die für wärmeerzeugende Anwendungen genutzt werden eine

sehr hohe Aktivierungsenergie besitzen. Die Empfindlichkeit der pyrotechnischen Sätze kann über den Massenanteil der oxidierenden Substanz sowie über die verwendete Substanz in der Mischung bestimmt werden. Je weniger Oxidationsmittel, desto weniger empfindlich sind in der Regel die Gemische. In Tabelle 1 sind einige Beispiele für wärmeerzeugende pyrotechnische Mischungen aufgeführt.

***Tabelle 1: Beispiele für wärmeerzeugende pyrotechnische Mischungen.***

Pyrotechnische Mischung	Effekt
Schwarzpulver	Gasbildung
Tetranitrocarbazol, Kaliumnitrat	Gasbildung
Bor, Silikon, Kaliumdichromat	Keine Gasbildung
Bleichromat, Bariumchromat, Mangan	Keine Gasbildung
Chrom, Bariumchromat, Kaliumperchlorat	Keine Gasbildung

Zündmittel werden oft zum Zünden von Treibladungspulver verwendet, welche sich in Form einer Detonation zersetzen. Sie erzeugen eine Stichflamme nachdem sie durch ein auf die Mischung geschlagenes Metallteil penetriert wurden. Die Stichflamme sorgt für eine große Wärme und eine Schockwelle. Da die Zündmittel leicht zu initiieren sind, werden sie oft als pyrotechnische Paste verarbeitet. Zündmittel bestehen z.B. aus einer Mischung von Kaliumperchlorat, Bleithiocyanat und Antimonsulfid.

Bei den Anzündsätzen handelt es sich um pyrotechnische Sätze, welche einen Abbrand von wenig sensitiven Substanzen initiiert. Ein Beispiel ist die Verwendung von Schwarzpulver in verschiedenen Feuerwerken.

Eine Besonderheit von wärmeerzeugenden pyrotechnischen Mischungen ist, dass diese auch in geschlossenen Systemen zur Anwendung kommen. Für diese Systeme dürfen somit nur Mischungen verwendet werden, welche keine Gase beim Abbrand erzeugen. Die wärmeerzeugenden Sätze werden zum Erwärmen von Wasser und Nahrung in militärischen Einsätzen aber auch in der Metallindustrie eingesetzt.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der wärmeerzeugenden Pyrotechnika sind die Verzögerungssätze. Die Abbrandgeschwindigkeiten der Mischungen liegen im Bereich von mm/ms bis mm/s. Ziel der Mischungen ist es, eine definierte Zeitspanne zwischen der Zündung und dem eigentlichen Haupteffekt zu erzeugen. Die Verzögerung kann je nach Anwendung nur wenige Millisekunden aber auch einige Sekunden betragen. In Handgranaten z. B. beträgt die Verzögerungszeit ca. 5 Sekunden. Verzögerungssätze können in gasbildende oder gasfreie Mischungen eingeteilt werden. In geschlossenen Systemen wie Projektilen oder Granaten werden

ausschließlich Mischungen verwendet, welche bei der Zersetzung feste oder flüssige Abbrandprodukte bilden.

### 1.1.2 Raucherzeugende Pyrotechnika

Mit raucherzeugender Pyrotechnika kann ein weites Spektrum an farbigen Nebel erzeugt werden. Je nach Mischung können unter anderem Farben wie Orange, Rot, Grün aber auch Schwarz und Weiß erzeugt werden. Die Mischungen verbrennen bei niedrigen Temperaturen unter starker Gasentwicklung. Das Gas dient als Träger, in dem Rauchpartikel als Feststoff oder als Flüssigkeit fein verteilt sind (Aerosol). Je nach Rauchfarbe, werden unterschiedliche Wellenlängen von den Schwebstoffen absorbiert und nur die gewünschte Wellenlänge reflektiert.

*Tabelle 2: Beispiele für raucherzeugende pyrotechnische Mischungen.*

Pyrotechnische Mischung	Erzeugte Farbe
Phosphorpentoxid, Phosphorsäure	Weißer Rauch
Kaliumchlorat, Naphtalin, Holzkohle	Schwarzer Rauch
Zinkpulver, Naphtalin, Hexachlorethan	Grauer Rauch
Indigo, Kaliumchlorat, Laktose	Blauer Rauch
Rhodamin Rot, Kaliumchlorat, Antimonsulfid	Roter Rauch

Im zivilen Bereich werden diese Pyrotechnika als Spezialeffekt in Filmen oder auch Theater verwendet. Raucherzeugende Mischungen dienen beim Militär oft als taktische Markierungen, zum Vernebeln des Gegners oder auch zum Selbstschutz in Form von Tarnnebel. Diese Nebel bilden nicht nur einen visuellen Sichtschutz (UV-VIS Bereich), sondern dienen auch als Schutz vor z.B. Wärmesensoren (IR-Bereich). In Tabelle 2 sind einige Beispiele für raucherzeugende pyrotechnische Mischungen aufgeführt.

### 1.1.3 Lichterzeugende Pyrotechnika

Lichterzeugende Pyrotechnika, welche im sichtbaren Bereich elektromagnetische Strahlung erzeugen, werden im zivilen wie auch im militärischen Bereich als Markierungsmittel in Form von Handsignalfackeln oder auch zum Ausleuchten von Gefechtsfeldern in Form von Fallschirmleuchtkugeln verwendet. Die Anwendung von lichterzeugenden Sätzen ist nicht auf

den Einsatz zur Erzeugung elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich begrenzt, sondern gilt auch für Strahlung im fernen und nahen IR-Bereich. Hier sind im Besonderen die IR-Täuschkörper zu erwähnen, welche zur Abwehr von wärmegeleiteten Raketen in Luft-Luft-Gefechten und Boden-Luft-Gefechten zum Einsatz kommen. Auf die sogenannten „decoy flares“ wird in den nächsten Absätzen noch weiter eingegangen. Auch in Feuerwerken kommen lichterzeugende Pyrotechnika zum Einsatz.

Die Lichtintensität von den verschiedenen pyrotechnischen Mischungen ist abhängig von der Verbrennungstemperatur und von der Zusammensetzung der Sätze. Pyrotechnische Sätze auf Basis von Chloraten oder Perchloraten als Oxidationsmittel und einen organischen Brennstoff verbrennen bei Temperaturen zwischen 2180 °C und 2250 °C. Für höhere Temperaturen werden Metallpulver wie Magnesium oder Aluminium beigemischt. So können Temperaturen zwischen 2500 °C und 3000 °C erreicht werden. Als Zusatz können auch weitere metallische Komponenten beigefügt werden, welche bei der Verbrennung charakteristische Wellenlängen emittieren. Eine Liste von verschiedenen pyrotechnischen Sätzen zur Erzeugung von elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich ist in Tabelle 3 aufgeführt.

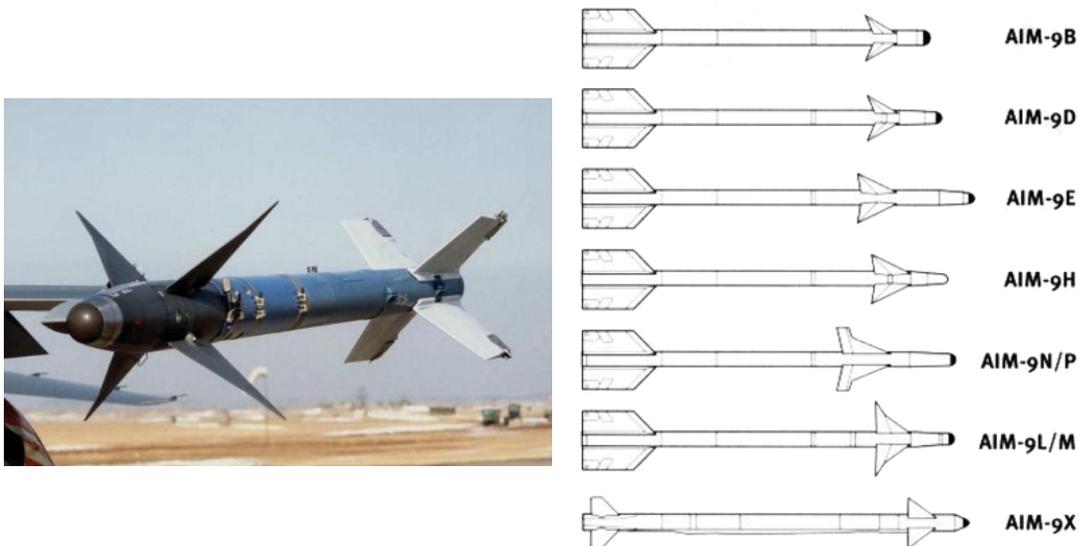
***Tabelle 3: Beispiele für pyrotechnische Sätze zur Erzeugung elektromagnetischer Strahlung.***

Pyrotechnische Mischung	Effekt
Magnesium, Bariumnitrat, Kaliumnitrat	Weißes Licht
Kaliumperchlorat, Kupfercarbonat, Polyvinylchlorid	Blaues Licht
Kaliumperchlorat, Bariumnitrat, Bindemittel	Grünes Licht
Kaliumperchlorat, Strontiumoxalat, Bindemittel	Rotes Licht
Kaliumperchlorat, Natriumoxalat, Bindemittel	Gelbes Licht

Zur Erzeugung vom farbigen Licht, welche vor allem in Feuerwerken zum Einsatz kommt, werden den Mischungen unterschiedliche Metalle (meist als Metallsalze) zugesetzt. Hier dient zum Beispiel Strontium als roter, Barium als grüner und Natrium als gelber Farbgeber. Die für die Emission zuständige Spezies ist bei der Verbrennung dann z. B. im Fall von Strontium SrCl und SrOH sowie im Fall vom Barium BaCl, BaOH aber auch BaO. Beim Natrium wiederum handelt es sich um die elementare Substanz. Die emittierenden Verbindungen entstehen unmittelbar bei der Verbrennung durch die Wechselwirkungen von Brennstoff, Oxidationsmittel, Binder sowie anderen Zusatzstoffen.

## 1.2 IR-Täuschkörper (decoy flares)

Wie bereits unter 1.1.3 erwähnt gehören die „decoy flares“ zu den lichterzeugenden Pyrotechnika. Unter den sogenannten IR-Täuschkörpern versteht man pyrotechnische Sätze, welche bei der Verbrennung die IR-Signatur von Triebwerken der durch wärmesuchende Raketen bedrohten Flugzeuge oder auch Hubschrauber emittieren. Ziel ist es, wärmesuchende Luft-Luft-Raketen wie die AIM-9 Sidewinder (AIM = Aerial Intercept Missile, Abbildung 3) und auch Boden-Luft-Raketen vom eigentlichen Ziel abzulenken. Hierzu werden die IR-Signaturen der Flugobjekte bestmöglich durch die Flares simuliert, sodass die Raketen vom eigentlichen Ziel auf die Täuschkörper abgelenkt werden.<sup>9</sup>



*Abbildung 3: Links die Sidewinder AIM-9I und rechts einige Generationen der wärmesuchenden Luft-Luft-Rakete zur Bekämpfung von Flugzeugen und Helikoptern.*

Die Sidewinder wurde Anfang der 40er Jahre von Wissenschaftlern (unter Anleitung von Dr. William Burdette McLean) als zielsuchende Luft-Luft-Rakete entwickelt. 1947 wurde das neue Waffensystem der amerikanischen Regierung vorgeschlagen und bereits wenige Monate später demonstriert. Der Suchkopf bestand damals aus einem IR-Detektor aus Bleisulfid und einem IR-Detektor aus Bleiselenid. Der erste Detektor erkennt Strahlung im Bereich von 2-3  $\mu\text{m}$  (entspricht in etwa  $\alpha$ -Bereich) und der zweite im Bereich von 3-5  $\mu\text{m}$  (entspricht in etwa  $\beta$ -Bereich). Problem war lange Zeit die starke Hintergrundstrahlung in der Atmosphäre, welche eine deutliche Unterscheidung zwischen Ziel und Hintergrund erschwerte. Diese Probleme konnten über verbesserte Photozellen (z. B. stickstoffgekühlte Bleisulfidzellen) jedoch behoben

werden. Über sogenannte „rising sun reticle wheels“ kann dann die Zielsuche stattfinden.<sup>10</sup> Der erste Flug einer funktionstüchtigen Sidewinder startete am 14. Mai 1952. Nur vier Jahre später wurde die wärmesuchende Luft-Luft-Rakete von der U.S. Navy eingesetzt.

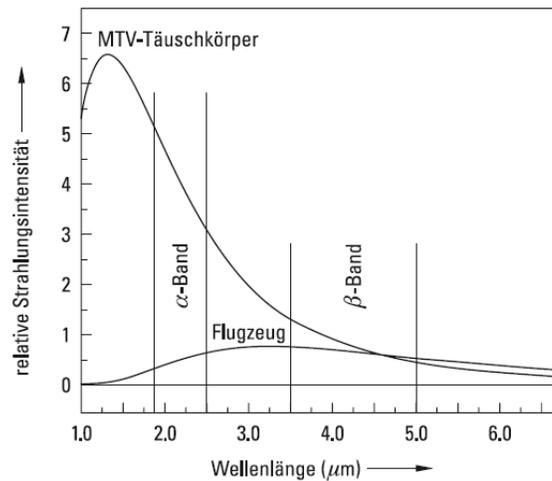
Die IR-Signatur von Flugzeugen besteht aus mehreren Faktoren. Neben den Abgasen kommen weitere Faktoren für die IR-Signatur zusammen. Während die heißen Abgase ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) in einem Wellenlängenbereich von 3-5  $\mu\text{m}$  ihr Strahlungsmaximum haben besitzen zum Beispiel die heißen Bauteile der Turbine ihre intensivste IR-Strahlung im Bereich von ungefähr 2-2.5  $\mu\text{m}$ . Der durch die Sonnen- und Erdstrahlung sowie Reibung erwärmte Flugzeugrumpf hingegen strahlt hauptsächlich im Bereich von 8-10  $\mu\text{m}$ .<sup>11</sup> Die Summe aller Strahlungsquellen ist die IR-Signatur, welche durch die wärmegeleiteten Raketen erkannt und als Ziel wahrgenommen wird. Alle strahlenden Teile vom Flugkörper (Ziel) sind in Abbildung 4 dargestellt.<sup>12</sup>



**Abbildung 4: An der IR-Emission beteiligte Faktoren eines Flugkörpers in der Luft. Die Summe aller Emittoren ergibt die von wärmesuchenden Raketen erkannte IR-Signatur.**

Wärmesuchende Raketen nutzen meistens die Strahlung aus dem Bereich der  $\alpha$ -Bande und der  $\beta$ -Bande aus, um ihr Ziel zu erfassen und zu bekämpfen. Neuere Waffensysteme unterscheiden hierbei die verschiedenen Strahlungsquellen genau und analysieren automatisch die IR-Signatur. Zur Ablenkung der Raketen vom eigentlichen Ziel können die gefährdeten Flugkörper Scheinziele (Täuschkörper) abwerfen, die durch Verbrennen eine eigene IR-Signatur erzeugen und somit die wärmesuchende Rakete vom eigentlichen Ziel ablenken. Um einen idealen Schutz der gefährdeten Flugkörper vor den IR-gelenkten Raketen zu erreichen, sollte die von den Täuschkörpern (Scheinziel) erzeugte Strahlung dem des Flugzeugs bestmöglich ähneln und in der Intensität übersteigen.

Um die Signaturen der Flugzeuge und der Täuschkörper miteinander vergleichen zu können wurde die Größe  $\theta$  herangezogen. Sie wird gebildet durch den Quotienten der Strahlungsintensität im Bereich von 2-3  $\mu\text{m}$  ( $\alpha$ -Bande) und der Strahlungsintensität im Bereich 3-5  $\mu\text{m}$  ( $\beta$ -Bande). Wie bereits oben erwähnt strahlen die heißen Bauteile eines Flugzeugs ungefähr im Bereich der  $\alpha$ -Bande und der Abgasstrahl ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) ungefähr im Bereich der  $\beta$ -Bande. Das sich für ein Flugzeug ergebene Verhältnis ist in etwa  $\theta_{2-3\mu\text{m}/3-5\mu\text{m}} \approx 0.7$ . Ziel aller Flares ist es, ein nahezu identischen  $\theta$ -Wert zu erreichen um eine Unterscheidung Flugzeug/Täuschkörper unmöglich zu machen. In Abbildung 5 ist ein Vergleich der relativen Strahlungsintensität von einem Flugzeug und einem MTV-Täuschkörper (MTV = Magnesium, Teflon<sup>®</sup>, Viton<sup>®</sup>) abgebildet. Die MTV-Täuschkörper sind die am häufigsten zurzeit eingesetzten Täuschkörper zur Abwehr vor wärmesuchenden Raketen.



**Abbildung 5: Vergleich der relativen Strahlungsintensität von einem Flugzeug und einem MTV-Täuschkörper.**

Grundlage für eine geeignete Strahlung der Täuschkörper ist meist eine hohe Verbrennungswärme und Abbrandprodukte die als schwarzer (grauer) Strahler dienen.<sup>13</sup> Auf dieser Basis des schwarzen Strahlers werden seit den 50er Jahren „decoy flares“ eingesetzt und ständig weiterentwickelt.

Die bei der Verbrennung emittierte Strahlung wird nach dem Gesetz von Planck nach folgender Formel beschrieben:

$$W_{\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (3)$$

Hierbei ist  $W$  die spektrale spezifische Ausstrahlung (in  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}$ ),  $\lambda$  (in  $\mu\text{m}$ ) die Wellenlänge,  $h$  die Planck-Konstante ( $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ W}\cdot\text{s}^2$ ),  $T$  die absolute Temperatur des

Strahlers (in K),  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ( $2.998 \cdot 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) und  $k$  die Boltzmann-Konstante ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ W}\cdot\text{s}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Desweiteren gilt zur Beschreibung von der Signatur eines schwarzen Strahlers das Gesetz von Wien, welches den Zusammenhang zwischen der maximalen Strahlungsintensität und der Temperatur wiedergibt.

$$\lambda_{\max} \cdot T = 0,289779 \cdot \frac{\text{cm}}{\text{K}} \quad (4)$$

Es gilt: Das Intensitätsmaximum der Schwarzkörperstrahlung  $\lambda_{\max}$  ( $\mu\text{m}$ ) verschiebt sich mit zunehmender Temperatur  $T$  (K) in Richtung kürzeren Wellenlängen und somit höheren Energien.

Da es sich bei den Täuschkörpern nicht um ideale schwarze Strahler handelt, wurde ein Quotient  $\varepsilon$  eingeführt. Der sogenannte Emissionskoeffizient ist das Verhältnis  $W'/W$ , wobei  $W'$  die spektrale spezifische Ausstrahlung des grauen Strahlers und  $W$  die spektrale spezifische Ausstrahlung des idealen schwarzen Strahler darstellt. Der Wert von  $\varepsilon$  liegt zwischen 0 und 1, ohne dass diese Werte selbst dazu gehören.  $\varepsilon = 0$  wäre ein idealer weißer Körper und  $\varepsilon = 1$  wäre der ideale schwarze Körper.<sup>14</sup> Ein guter Strahler ist zum Beispiel Ruß ( $\varepsilon = 0.95$ ), welcher auch bei der Verbrennung von MTV-Flares (häufig verwendete Täuschkörper) als ein Abbrandprodukt entstehen soll. Ziel aller Flares, die den schwarzen Strahler als Grundlage haben, sollte eine hohe Temperaturentwicklung und ein möglichst hoher Emissionskoeffizient der Abbrandprodukte sein.

In den folgenden Absätzen soll kurz die Geschichte der Täuschkörper vorgestellt werden. 1964 benötigte die US Air Force Infrarot-Köder, die im B-70 Bombern zum Einsatz kommen sollten. Es sollten Köder sein, die in einer Höhe von 70.000 Fuß eine sehr hohe Strahlungsdichte besitzen, welche über einen Zeitraum von etwa 20 Sekunden freigegeben werden sollte. Zum Einsatz kamen Flares, welche aus Magnesium und Teflon bestanden. Diese Mischungen waren bereits seit den 50er Jahren bekannt, wo sie zum Zweck eines Scheinziels für die Entwicklung wärmegelenkter Raketen verwendet worden sind.

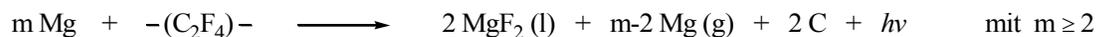
Die ersten bekannten eingesetzten Täuschkörper waren Mischungen aus Magnesium,  $\text{NaNO}_3$  und einem Kunststoff. Der jedoch sehr geringe  $\varepsilon$ -Wert von  $\text{MgO}$  ( $\varepsilon_{\lambda < 2.8\mu\text{m}} = 0.04$ ) sorgte nur für eine sehr schwache Strahlung.<sup>15</sup> Kurze Zeit später wurden für den B-47, B-52 und B-58 Bomber zum Schutz vor wärmesuchende Raketen „Balls of Fire“ eingesetzt.<sup>16</sup> Es handelte sich hierbei um Flares die im Bereich von 1.8-2.8  $\mu\text{m}$  Strahlen. Diese Decken den Erfassungsbereich der Bleisulfiddetektoren ab. Diese Kugeln bestehen aus einer Thermitmischung ( $\text{Al}/\text{WO}_3$ ), die mit Grafit umschlossen ist. Auch wurden in den 50er Jahren von der Gruppe um Dr. Herbert Ellern

„covert flares“ als IR-Quelle getestet. Es handelt sich um flares die im nicht sichtbaren Bereich Strahlen.

Bis heute sind zahlreiche verschiedene Konzepte vorgestellt worden, um eine optimale IR-Signatur zu erhalten. Unter anderem sind Verbindungen auf Borbasis getestet worden.<sup>17</sup> Sie gehen von einer angeregten Sauerstoff-Borbindung aus.<sup>18,19,20</sup> Desweiteren wurden Untersuchungen gemacht, in denen der Einfluss von Silizium auf die IR-Signatur in Täuschkörpern getestet wurden.<sup>21,22,23</sup>

Durch die immer bessere Signaturerkennung ist es notwendig immer besser auf ein Triebwerk abgestimmte Täuschkörper zu entwickeln. Hierzu werden heute verschiedene Eigenschaften der pyrotechnischen Mischungen miteinander verknüpft. So muss heute ein Täuschkörper eine hohe Temperatur erzeugen, welche in Verbindung mit zum Beispiel Ruß gut als schwarzer Strahler dient. Desweiteren müssen im selben Flare Materialien enthalten sein, die die selektive Signatur vom Flugzeug (z. B. die Signatur vom CO<sub>2</sub> des Abgasstrahls) gut emittieren.<sup>24,25</sup> Diese neuartigen Verbindungen aus z. B. Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und einem organischen Binder werden als „pyro organic“ bezeichnet.<sup>26</sup>

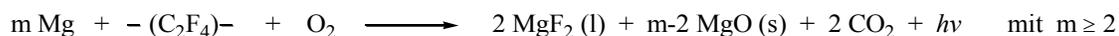
Wie bereits oben kurz erwähnt, sind die MTV-Flares die zurzeit am häufigsten verwendeten Mischungen. Der Täuschkörper besteht aus einer Mischung von Magnesium als Brennstoff, Teflon<sup>®</sup> als Oxidationsmittel und Viton<sup>®</sup> als Binder. Die MTV-Flares produzieren durch die Verbrennung neben großer Hitze auch Ruß, CO und CO<sub>2</sub>. Die Hauptreaktion kann wie folgt formuliert werden:



**Schema 1: Abbrandreaktion von MTV-Flares.**

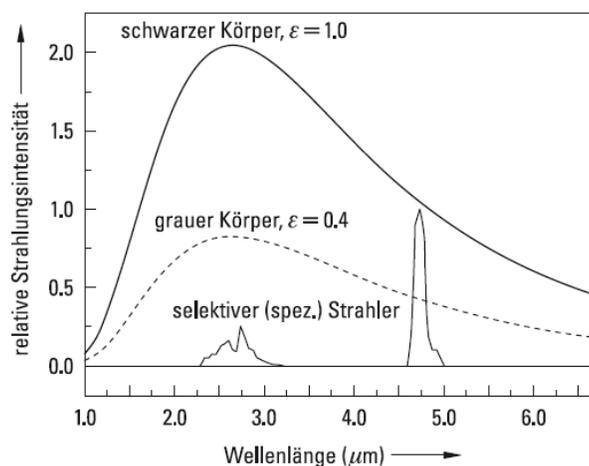
Die Hauptreaktionsprodukte für MTV-Mischungen mit einem Magnesiumanteil von 30 Gew.-% sind Magnesiumfluorid, Ruß und gasförmiges Magnesium.<sup>27</sup> Aufgrund der hohen negativen Standardbildungsenthalpie von MgF<sub>2</sub> ( $\Delta H_f \{ \text{MgF}_2 \} = -1124 \text{ KJ/mol}$ ) wird bei der Hauptreaktion eine große Menge an Wärme produziert. Der aus Teflon durch reduktive Eliminierung des Fluors entstandene Ruß wird in Verbindung mit der Temperatur von über 2200 K zur Erzeugung von IR-Strahlung verwendet. Durch eine im Überschuss ( $m > 2$ ) eingesetzte Menge Magnesium kann dieses durch Reaktion mit in der Umgebung vorhandenem Sauerstoff zu MgO reagieren und zusätzlich Hitze erzeugen. Hierdurch sind Temperaturen über 3100 K möglich. Üblicherweise werden Mischungen mit einem Gewichtsanteil von 55-65 Gew.-% Magnesium verwendet.<sup>27</sup> Desweiteren wird durch die Erhöhung des Magnesiumanteils die Abbrandgeschwindigkeit erhöht.<sup>28</sup> Der Sauerstoff aus der Umgebenden Luft kann desweiteren

mit einem Teil des erzeugten Russes zu CO und CO<sub>2</sub> reagieren, was sich positiv auf die IR-Signatur auswirkt.



**Schema 2: Abbrandreaktion von MTV-Flares unter Berücksichtigung des atmosphärischen Sauerstoffs.**

Der Anteil der Schwarzkörperstrahlung (Graukörperstrahlung) überlagert sich nun mit der selektiven Strahlung der Reaktionsprodukte CO und CO<sub>2</sub> zu einer gesamt IR-Signatur. Die unterschiedlichen relativen Intensitäten sind in Abbildung 6 übereinandergelegt.



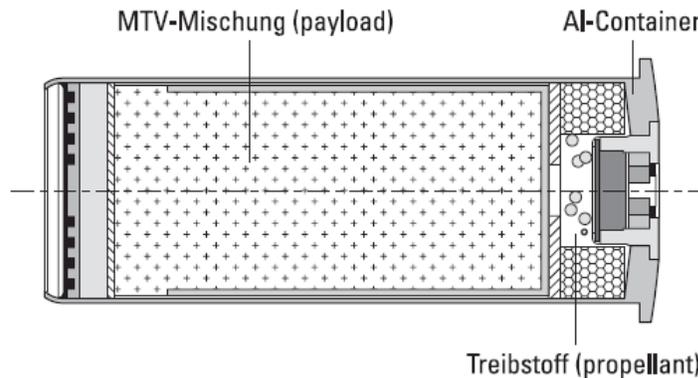
**Abbildung 6: Intensitäten von einem idealen schwarzen Strahler, eines grauen Strahlers und eines selektiven Strahlers.**

Die typischen MTV-Täuschkörper enthalten somit oft einen Überschuss an Magnesium, ein fluorhaltigen Brennstoff wie z. B. PTFE (Polytetrafluoroethylene) und Viton<sup>®</sup> (hexafluoropropene-vinylidene-fluoride-copolymer)  $[(-\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_8-)_n]$  als Binder. Hierbei liegt das Verhältnis von Magnesium zum Oxidationsmittel meist in einem Verhältnis von 70/30 vor. Der Großteil der freiwerdenden Reaktionswärme resultiert aus der Reaktion vom überschüssigen Magnesium mit Sauerstoff zu MgO. Um die erzeugte Reaktionswärme der Hauptreaktion zu steigern werden auch PMF (Poly(carbon monofluoride))<sup>29</sup> oder N-fluorierte Verbindungen eingesetzt, da diese eine weniger negative Bildungsenthalpie als PTFE besitzen.<sup>30</sup> Die im Vergleich zum PTFE zusätzlich erzeugte Reaktionswärme hat, wie später gezeigt, positiven Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit  $r$  und somit auch auf die Strahlungsintensität.

Auch andere Metalle wurden als Brennstoff in den Täuschkörpern als Magnesiumersatz getestet (Al,<sup>31,32,33</sup> Li,<sup>34</sup> Ti,<sup>32,33,35</sup> B,<sup>33</sup> Zr,<sup>32</sup> Mg<sub>4</sub>Al<sub>3</sub><sup>32</sup>). Grundlage für alle MTV-Flares ist ein

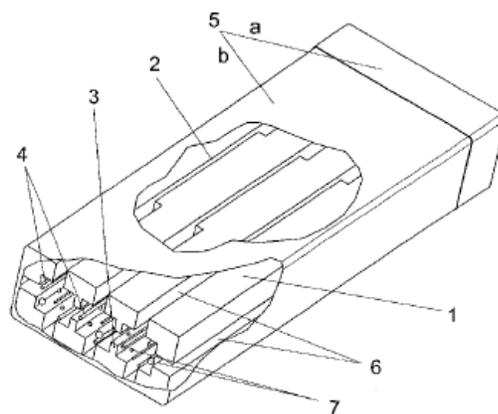
Patent von 1958, welches erst 1997 veröffentlicht wurde.<sup>36</sup> Vorher wurde dieses von der US-Regierung nicht freigegeben.

Der schematische Aufbau eines Täuschkörpers ist in Abbildung 7 dargestellt. Am Boden des Aluminiumbehälters befindet sich ein elektrischer Zünder. Dieser sorgt dafür, dass die Treibladung (Propellant) gezündet wird, welche in Folge des Abbrands die eigentliche Wirkmasse (MTV-Mischung) aus dem Behälter treibt. Im zweiten Schritt ist die Treibladung auch dafür verantwortlich die eigentliche pyrotechnische Wirkmasse zu zünden, welche dann die gewünschte IR-Signatur bei der Verbrennung freisetzt.



*Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Täuschkörpers.*

Um eine Steigerung der Abbrandgeschwindigkeit  $r$  und somit der Strahlungsintensität der Wirkmassen zu erzeugen sind auch andere Bauweisen bekannt und patentiert.<sup>37</sup> In Abbildung 8 ist ein Täuschkörper beschrieben, der neben einem optimierten Aufbau auch eine Steigerung von  $r$  durch Beschichtung der eigentlichen Wirkmasse mit 60 % Nitroglycerin und 40 % Diethylglykoldinitrat beschreibt. In Abbildung 8 ist 1) der Wirkmassenblock, 2) und 3) die äußeren und inneren Flächen beschichtet mit 60 % Nitroglycerin und 40 % Diethylglykoldinitrat, 4) die Wirkmassensubstanz, 5) der Anströmschutz, 6) die Gas-/Temperaturbrücken und 7) der Anzündsatz. Auch durch Zusätze von z. B. 10 % Zr-Pulver kann die Abbrandgeschwindigkeit um bis zu 50 % gesteigert werden.<sup>38</sup>



**Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines IR-Täuschkörpers zur Steigerung der Abbrandgeschwindigkeit. 1) Wirkmassenblock, 2) und 3) äußere und innere Flächen mit 60 % Nitroglycerin und 40 % Diethylglykoldinitrat, 4) Wirkmassensubstanz, 5) Anströmschutz, 6) Gas-/Temperaturbrücken, 7) Anzündsatz.**

Beim Abbrand der Täuschkörper können verschiedene Zonen unterschieden werden. In der ersten Zone, der Kernzone, findet die Hauptreaktion (Schema 1) zwischen dem Magnesium und dem Teflon<sup>®</sup> unter Ausschluss von Sauerstoff zu  $MgF_2$  und Kohlenstoff statt. In dieser Zone besteht aufgrund der großen Hitze und der gebildeten Kohlenstoffpartikel eine hohe Emissivität. In der zweiten Zone, der umhüllenden Schicht, können der Kohlenstoff und das überschüssige Magnesium mit dem aus der Atmosphäre eingemischten Sauerstoff zu  $CO$ ,  $CO_2$  und  $MgO$  reagieren (Schema 2). Die bei der Reaktion freiwerdende Energie wird auf die Kernzone übertragen, wodurch die Strahlungscharakteristik der Kernzone beeinflusst wird. Die umhüllende Schicht selber besitzt nur noch eine geringe jedoch selektive Emissivität. In der anschließenden Verdünnungszone kühlen die Abbrandprodukte aufgrund der abgegebenen Strahlung und durch Wärmeleitung an die umgebende Atmosphäre ab.

Einfluss auf die IR-Strahlung eines pyrotechnischen Satzes haben neben den Abbrandprodukten und Temperaturen auch die Ausdehnung der Kernzone und die Konzentration an Strahlungsundurchlässigen Partikeln (z. B. Kohlenstoffpartikel). Bei einer zu hohen Partikelzahl in der Kernzone können die Kohlenstoffpartikel ihre Strahlung nicht ungehindert abgeben. Durch Ausdehnung und somit Verdünnung der Kernzone durch ein transparentes Gas (z. B. Stickstoff) könnte dieser Effekt verringert werden.

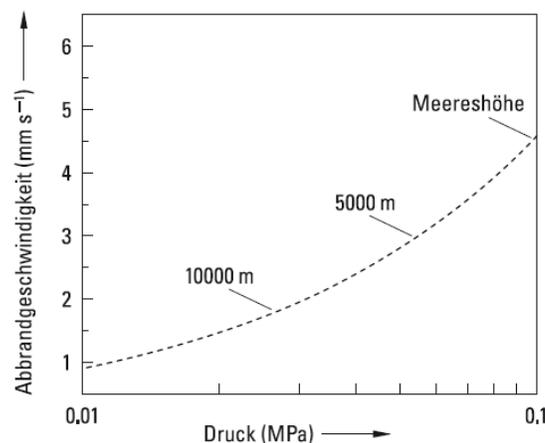
Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Intensität der Strahlung von IR-Täuschkörpern ist, wie bereits weiter oben beschrieben, die Steigerung des Massenumsatzes ( $kg \cdot s^{-1}$ ) bzw. der Abbrandgeschwindigkeit  $r$ . Wie in Gleichung 3 zu sehen, ist  $r$  eine Funktion des Drucks ( $p$ ) und

der Temperatur ( $a = f(T)$ ). Mit steigender Abbrandgeschwindigkeit steigt die Temperatur, wodurch auch der Druck zunimmt. Der Druck wiederum kann durch Verdämmung der Wirkmasse und durch die bei der Zersetzung produzierte Menge Gas beeinflusst werden und somit auch wieder die Temperatur steigern oder senken. An dieser Stelle soll noch kurz der bereits zuvor erwähnte Vorteil von PMF und N-fluorierten Verbindungen gegenüber PTFE erwähnt werden, welche durch eine erhöhte Freisetzung von Wärmeenergie bei der Zersetzung die Abbrandgeschwindigkeit steigern können.

$$r = \beta \cdot p^a \quad (5)$$

In der Gleichung wird  $\beta$  als Koeffizient bezeichnet. Der temperaturabhängige Index  $a$  ist bei pyrotechnischen Mischungen  $< 1$ , da diese in aller Regel deflagrieren. (Unter einer Deflagration verstehen wir, wenn eine Flamme mit weniger als Schallgeschwindigkeit, aber unter merkbarer akustischer Wahrnehmung in einer Mischung aus Brennstoff und Oxidationsmittel propagiert).<sup>39</sup> Substanzen die Detonieren besitzen einen Index  $a > 1$ .

Da die Täuschkörper unter normalen Umständen auch in einer Flughöhe von mehr als 10000 m verwendet werden, ist auch der Einfluss der Flughöhe auf die Abbrandgeschwindigkeit von Bedeutung. Wie in Abbildung 9 zu erkennen ist, sinkt mit steigender Höhe der Druck und somit auch die Abbrandgeschwindigkeit.



**Abbildung 9:** Dargestellt ist die Druckabhängigkeit der Abbrandgeschwindigkeit eines pyrotechnischen Satzes zur Erzeugung von IR-Strahlung (50 % Mg, 45 % PTFE, 5 % Viton®).

Ziel aller pyrotechnischen Sätze ist es, eine dem Flugzeug ideal angepasste IR-Signatur zu erzeugen und in der Intensität zu überragen. Der Wert  $\theta_{(2-3\mu\text{m}/3-5\mu\text{m})}$ , der das Verhältnis von Strahlungsintensität im Bereich von 2-3  $\mu\text{m}$  ( $\alpha$ -Bande) mit der Strahlungsintensität im Bereich

von 3-5  $\mu\text{m}$  ( $\beta$ -Bande) ins Verhältnis setzt, ist hierfür ein guter Index. Er sollte wie beim Flugzeug im Idealfall zwischen 0.5 und 0.8 sein. Moderne, zurzeit eingesetzte MTV-Täuschkörper besitzen ungefähr einen  $\theta$ -Wert zwischen 1.3-1.4. Abbildung 5 zeigt deutlich den Unterschied des Täuschkörpers zu den Flugzeugen.

Durch die stetig verbesserten IR-Suchköpfe in den wärmesuchenden Raketen ist es notwendig immer bessere Täuschkörper zu entwickeln. Hier sind in der Vergangenheit mit den „pyro organic“ und den Bor Sauerstoffverbindungen schon Lösungsansätze vorgeschlagen worden.<sup>26,18-20</sup>



# ZIELSETZUNG

---

Durch eine verbesserte Zielführung von wärmesuchenden Raketen wie der AIM-9 Sidewinder durch Optimierung der Signaturerkennung sind neue auf das Triebwerk von Luftzielen optimierte IR-Signaturen eines Täuschkörpers notwendig. Die abgegebene IR-Strahlung von einem Flugzeug setzt sich zum großen Teil aus der Strahlung der heißen Flugzeugteile zusammen, welche im Bereich von 2-3  $\mu\text{m}$  ( $\alpha$ -Bande) strahlen. Überlagert wird diese Strahlung von der selektiven Strahlung im Bereich von 3-5  $\mu\text{m}$  ( $\beta$ -Bande), welche von den ausgestoßenen Abgasen des Zielflugkörpers ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) erzeugt werden.<sup>11,12</sup> Weitere Strahlung wie die Reflektion von Atmosphärenstrahlung besitzt aufgrund der nur sehr geringen Intensität nur geringe Bedeutung. Das Verhältnis der Intensität von der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bande, welches zur Zielführung wärmegelenkter Raketen genutzt wird, liegt bei einem Wert von etwa  $\theta_{2-3\mu\text{m}/3-5\mu\text{m}} \approx 0.7$ . Ziel aller IR-Täuschkörper ist es diesen Wert bestmöglich zu erreichen.

Auf dem Gebiet der IR-Täuschkörper, welche zur Abwehr von den wärmegelenkten Raketen verwendet werden, sind bis heute einige Arbeiten erschienen die eine Wirkmasse bestehend aus Magnesium, Teflon<sup>®</sup> und Viton<sup>®</sup> (MTV) beschreiben.<sup>14,15,26-29</sup> Auch andere Wirkmassen werden in der Literatur beschrieben, spielen jedoch eine untergeordnete Rolle.<sup>26,40</sup> Die MTV-Täuschkörper beruhen alle auf dem Prinzip des schwarzen Strahlers. Durch die Redoxreaktion von Magnesium mit Teflon<sup>®</sup> entsteht Kohlenstoff,  $\text{MgF}_2$  sowie eine hohe Temperatur. Kohlenstoff ist als guter grauer Strahler bekannt ( $\epsilon = 0.95$ ) und strahlt nach Planck bei hohen Temperaturen stark.<sup>14</sup> Hier wird besonders Strahlung im Bereich der  $\alpha$ -Bande erzeugt. Durch eine Überbilanzierung an Magnesium entsteht in Folge der Verbrennung mit atmosphärischen Sauerstoff  $\text{MgO}$  und Wärme die eine weitere Erhöhung der Temperatur verursacht. Der Kohlenstoff verbrennt außerhalb der Kernzone ebenfalls mit dem atmosphärischen Sauerstoff zu  $\text{CO}$  bzw.  $\text{CO}_2$ , welches unter den vorherrschenden hohen Temperaturen selektive Strahlung im Bereich der  $\beta$ -Bande abstrahlt.

Die zurzeit eingesetzten Täuschkörper besitzen jedoch technisch einige Probleme. So wird die Strahlung der Kernzone nach außen durch eine zu hohe Konzentration von Kohlenstoffpartikeln

abgeschwächt. Desweiteren ist das Intensitätsverhältnis  $\theta_{2-3\mu\text{m}/3-5\mu\text{m}}$  nicht wie bei Flugzeugen bei  $\approx 0.7$  sondern bei ca. 1.3-1.4.<sup>14</sup> Ein weiteres Problem ist die räumliche Ausdehnung des strahlenden Täuschkörpers. Die Strahlung geht hier von einem in etwa 5-10 cm großen Kern aus, wohingegen Flugzeuge oder Hubschrauber einen deutlich größeren emittierenden Körper besitzen.<sup>12</sup>

Untersuchungen zur Optimierung der Emissionsspektren durch Zugabe von Al,<sup>31,32,33</sup> Li,<sup>34</sup> Ti,<sup>32,33,35</sup> B,<sup>33</sup> Zr<sup>32</sup> oder Mg<sub>4</sub>Al<sub>3</sub><sup>32</sup> als Brennstoff wurden bereits durchgeführt. Auch wurden Versuche unternommen die Abbrandgeschwindigkeit  $r$  und somit auch die Intensität der Strahlung zu erhöhen. Hierfür wurden z. B. besondere Bauformen getestet sowie die Oberfläche der Täuschkörper mit 60 % Nitroglycerin und 40 % Diethylglykoldinitrat beschichtet um die Deflagration zu beschleunigen.<sup>37</sup>

Ein möglicher anderer Ansatz ist der Ersatz von Teflon<sup>®</sup> durch Substanzen die schneller Verbrennen und gleichzeitig ein transparentes Gas wie z. B. Stickstoff produzieren. In Folge der Gasentwicklung wird die Kernzone ausgeweitet, der entstehende Kohlenstoff feiner verteilt und die nach außen tretende Strahlung erhöht. Desweiteren vergrößert sich der emittierende Körper, sodass eine Unterscheidung aufgrund der Größe der Strahlungsquelle reduziert wird.

Hierfür sollen im Rahmen dieser Arbeit fluorhaltige stickstoffreiche Verbindungen basierend auf Tetrazolen und Triazolen sowie deren stickstoffreiche Salze dargestellt werden. Auch sind Metallsalze denkbar, die hochglühende Oxide bilden, welche vorteilhafte Eigenschaften besitzen (schwarzer Strahler). Nach eingehenden analytischen Untersuchungen sollen auch die Eigenschaften auf einen möglichen Einsatz als Oxidationsmittel in Täuschkörpern auf Basis von Magnesium als Brennstoff und Viton<sup>®</sup> als Binder mittels Ermittlung der Verbrennungsspektren der neuartigen Täuschkörpermischungen durchgeführt werden.

# DISKUSSION

---

## 2 MONOSUBSTITUIERTE-5-PERFLUORALKYLTETRAZOLATE ALS OXIDATIONSMITTEL FÜR IR-TÄUSCHKÖRPER

5-Monosubstituierte Natriumtetrazolate mit fluorierten Alkylresten sind seit 1962 Literaturbekannt. Es wurde das Natrium-5-trifluormethyltetrazolate vorgestellt, welches aus Natriumazid und Trifluoracetonitril in Acetonitril hergestellt wurde.<sup>41</sup> Weitere Tetrazolate folgten im Jahre 1989.<sup>42,43</sup> Andere Arbeiten beschäftigen sich mit der Synthese disubstituierter-5-Perfluoralkyltetrazolate ausgehend von dem jeweiligen Natriumtetrazolat oder dem neutralen Tetrazol.<sup>44,45,46</sup> Außerdem ist ein 5,5'-(Hexafluorpropyl)-bis-tetrazol bekannt.<sup>47</sup>

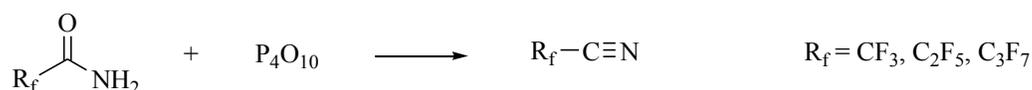
### 2.1 Natrium-5-perfluoralkyltetrazolate (1-3)

Es wurden Natrium-5-trifluormethyltetrazolat (**1**), Natrium-5-pentafluorethyltetrazolat (**2**) und Natrium-5-heptafluorpropyltetrazolat (**3**) aus den korrespondierenden Amiden hergestellt und anschließend Charakterisiert. Neben den NMR-Spektren (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N und <sup>19</sup>F) wurden die Substanzen mittels IR- und Ramanspektroskopie und DSC-Thermographie untersucht. Desweiteren wurde die Sensitivität gegenüber Reibung und Schlag getestet. Zur weiteren Charakterisierung wurden eine Elementaranalyse sowie eine massenspektrometrische Untersuchung durchgeführt. Die Einkristall-Röntgenstruktur von Natrium-5-trifluormethyltetrazolat konnte als Monohydrat erhalten werden.<sup>48</sup>

### 2.1.1 Darstellung von Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten aus den korrespondierenden Amiden

Die in dieser Arbeit vorgestellten Tetrazole können durch eine [2+3]-Cycloaddition zwischen Nitrilen und Aziden hergestellt werden.<sup>41</sup> Der grundlegende Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition wurde bereits von Huisgen näher untersucht.<sup>49,50</sup> Hier besteht jedoch das Problem, das einige benötigte Edukte unter Normalbedingungen gasförmig und sehr giftig sind und kommerziell nur sehr schwer zu erhalten. Desweiteren sind die benötigten Edukte sehr teuer. Bei den schwer zugänglichen Edukten handelt es sich um Trifluoracetonitril (b.p. -64 °C), Pentafluorpropionitril (b.p. -35 °C) sowie Heptafluorbutyronitril (b.p. 2 °C). Gelöst wurde das Problem indem die benötigten Edukte insitu aus den korrespondierenden günstigen Amiden hergestellt wurden (Trifluoracetamid, Pentafluorpropionamid, Heptafluorbutyroamid).

Die Synthese von Natriumsalzen der 5-Perfluoralkyltetrazolate wird ausgehend von den korrespondierenden Amiden in zwei Reaktionsschritten durchgeführt. Wie unten gezeigt, wird dem Amid zuerst ein Wassermolekül entzogen wodurch das jeweilige Nitril gebildet wird. Eine literaturbekannte Synthese ist die Entwässerung mit  $P_4O_{10}$ , wobei das Amid zusammen mit dem Phosphorpentoxid vermischt und anschließend auf Temperaturen von über 100 °C geheizt werden.<sup>51</sup>



**Schema 3: Synthese von Perfluoralkylnitrilen mit  $P_4O_{10}$  aus den korrespondierenden Amiden.**

Eine weitere Möglichkeit wurde von M. H. Parker vorgestellt. Hier wurde 2,2,2-Trifluoracetamid in Pyridin gelöst und tropfenweise ein Gemisch aus TFAA und Pyridin zugetropft. Das spontan entstehende Gas (Trifluoracetonitril) kann in einer nachfolgenden Kühlfalle isoliert werden.<sup>52</sup>



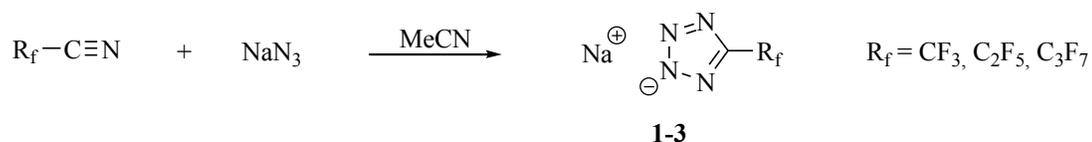
**Schema 4: Synthese von Perfluoralkylnitrilen mit einer Pyridin/TFAA-Mischung.**

Eine dritte Methode ist die Entwässerung mit einer  $(\text{COCl})_2$ -DMSO Mischung mit Hilfe von Triethylamin in Dichlormethan.<sup>53</sup>

Zur Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Nitrile wurde die Reaktion wie in Schema 4 gezeigt durchgeführt. Ein Vorteil der Reaktion ist eine Ausbeute von nahezu 100 % und dass die Reaktion jederzeit abgebrochen werden kann.

Zur Synthese der Nitrile wird ein Dreihalskolben mit einem Tropftrichter, Rührfisch und Gaseinlass sowie Auslass versehen. In den Dreihalskolben wird das korrespondierende Amid in Pyridin gelöst und eine Mischung aus Pyridin und TFAA (1/1) langsam zugetropft (1 Tr./4-5 sec). Mittels eines schwachen Stickstoffstroms wird das produzierte Gas in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle kondensiert.

Im darauffolgenden Reaktionsschritt wird Natriumazid und Acetonitril in einem Rundkolben vorgelegt und das Nitril in diesen überkondensiert. Das Natriumazid wird im Verhältnis zum Nitril in einem leichten Überschuss eingesetzt. Somit kann sichergestellt werden, dass das gesamte eingesetzte Nitril abreagiert. Überschüssiges Natriumazid kann am Ende der Reaktion abfiltriert werden, da sich dieses nicht in Acetonitril löst. Das Produkt kann durch Entfernen des Lösungsmittel als farbloses Pulver isoliert werden.



*Schema 5: Synthese von Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten durch eine 2+3-Ringschlussreaktion.*

Die hygroskopischen Produkte **1-3** wurden auf die oben beschriebene Weise in hoher Reinheit in Ausbeuten größer 90 % dargestellt.

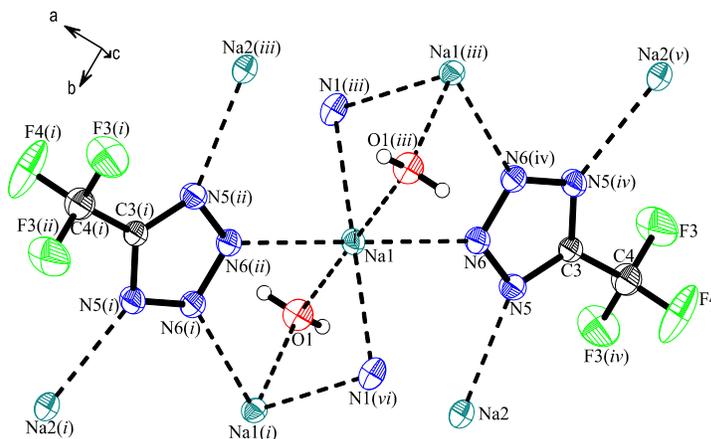
### 2.1.2 Analytische Daten der Natrium-5-perfluoralkyltetrazolate

Die literaturbekannten Verbindungen **1-3** wurden durch  $^1\text{H}$ -NMR sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu der bereits bekannten Analytik weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der Materialien durchgeführt.

### 2.1.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Natrium-5-trifluormethyltetrazolat Monohydrat ( $1 \cdot H_2O$ )

Es konnten Kristalle aus einer Lösung von Natrium-5-trifluormethyltetrazolat in Methanol durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur gewonnen werden, welche für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **1** kristallisiert als Monohydrat in einer monoklinen Raumgruppe ( $C2/m$ ) mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die berechnete Dichte bei 200 K beträgt  $1.911 \text{ g/cm}^3$ . Die asymmetrische Einheit enthält zwei voneinander unterscheidbare Ionenpaare. Die Abmessungen der Elementarzelle sind  $a = 18.8588(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.1857(5) \text{ \AA}$  und  $c = 9.3731(3) \text{ \AA}$ . Der Winkel  $\beta$  beträgt  $102.938(3)^\circ$ . Das Volumen der Elementarzelle ist  $1237.94(7) \text{ \AA}^3$ .

In Abbildung 10 ist eine Ortep Darstellung von der Koordinationssphäre des Na1-Atoms im  $1 \cdot H_2O$  Kristall dargestellt. Die Ellipsoide bilden die 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ab. Das Na1 ist verzerrt oktaedrisch von zwei Wassermolekülen sowie vier 5-Trifluormethyltetrazolaten umgeben. Die Winkel der gegenüberliegenden an das Na1 koordinierten Atome betragen zwischen  $80.44(6)^\circ$  (O1-Na1-N6(ii)) und  $99.56(6)^\circ$  (O1-Na1-N6). Die Natriumatome bilden eine Kette entlang der b-Achse indem diese durch ein Sauerstoffatom (O1), ein Stickstoffatom (N1) und einer Na1-N6-N6-Na1 Brücke verknüpft sind.

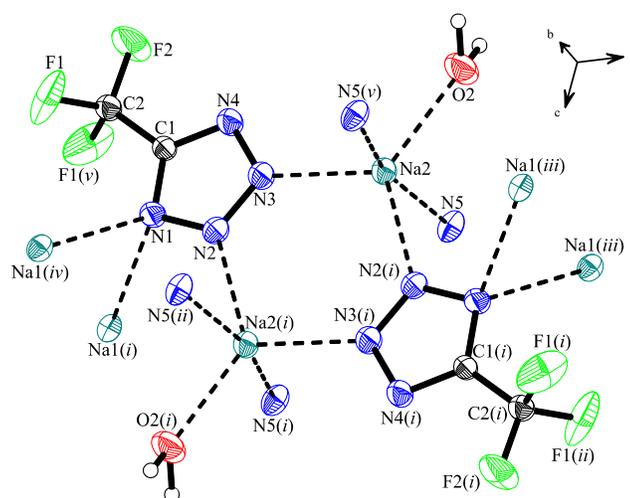


**Abbildung 10:** Ortep Darstellung der Koordinationssphäre des Na1 Atoms im Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat  $\cdot H_2O$  in der kristallinen Phase. Es gilt:  $i = 1.5 x, 0.5+y, 2 z$ ;  $ii = 1.5 x, 0.5 y, 2 z$ ;  $iii = 1.5 x, 0.5+y, 2 z$ ;  $iv = x, 1 y, z$ ;  $v = x, 1+y, z$ ;  $vi = 1 x, y, 2 z$ .

Desweiteren ist in Abbildung 10 zu sehen, dass eines der Tetrazolate über alle im Ring vorhandenen Stickstoffatome zu den Natriumatomen koordiniert. Während die N5-Atome zu den Na2-Atomen koordinieren, bilden die N6 Atome eine Verknüpfung zu den Na1-Atomen. Die Na-N-Atomabstände liegen in einem Bereich von  $2.456(1) \text{ \AA}$  bis  $2.666(2) \text{ \AA}$ , wobei die Na1-O1-

Abstände deutlich kleiner sind (2.403(1) Å). Diese Bindungslängen liegen deutlich unter der Summe der jeweiligen Van-der-Waals Radien.

Abbildung 11 zeigt die Umgebung des verzerrt trigonal bipyramidal koordinierten Na<sub>2</sub>-Atoms. Koordiniert ist das Natriumatom von einem Sauerstoffatom (O2) und vier Stickstoffatomen. Das koordinierte Wasser bildet mit zwei Tetrazolaten, welche je mit einem Stickstoffatom (N2, N3) an das Natriumatom koordinieren die Ebene. Die Spitzen werden durch das N5-Atom zweier weiterer benachbarter Tetrazolate gebildet. Die Winkel in der äquatorialen Ebene sind 122.08(8)° (O2-Na2-N3), 126.62(8)° (O2-Na2-N2(i)) und 111.29(8)° (N3-Na2-N2(i)). Die N5-Na2-N5 Winkel sind nicht 180° wie in einer idealen trigonalen Bipyramide sondern sind mit einem Winkel von 162.87(8)° verzerrt.



**Abbildung 11:** Ortep Darstellung der Koordinationssphäre des Na<sub>2</sub>-Atoms von Natrium-5-trifluormethyltetrazolat · H<sub>2</sub>O in der kristallinen Phase. Es gilt:  $i = 1-x, y, 2-z$ ;  $ii = 1-x, -y, 2-z$ ;  $iii = 1.5-x, 0.5+y, 2-z$ ;  $iv = -0.5+x, 0.5+y, z$ ;  $v = x, -y, z$ .

Das zweite in der Struktur vorhandene 5-Trifluormethyltetrazolat koordiniert nicht wie zuvor in Abbildung 10 gesehen über alle Ringstickstoffatome zu den Natriumatomen, sondern nur mit drei der vier N-Atome. Es findet über das N1-Atom eine Koordination zu zwei benachbarten Na1-Atomen statt. Der Abstand zwischen den Stickstoff- und den Natriumatomen beträgt 2.666(2) Å. Die Atome N2 und N3 koordinieren zu zwei verschiedenen Na2-Atomen mit einem Abstand von 2.500(2) Å (Na2-N2) und 2.429(2) Å (Na2-N3). Zwei Tetrazolate bilden hierdurch eine Brücke zwischen zwei Natriumatomen (Na2). Das O2-Atom vom zweiten Wassermolekül zeigt eine Koordination zu einem Na2-Atom mit einem Abstand von 2.373(2) Å (Na2-O2), so dass sich keine Kette, wie oben mit den Na1-Atomen gesehen, bilden kann.

### 2.1.2.2 NMR-Spektroskopie der Natrium-5-perfluoralkyltetrazolate

Von den vorgestellten Natriumtetrazolaten wurden  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{14/15}\text{N}$ -NMR-Spektren aufgenommen und diskutiert. Desweiteren wurden selektive  $^{19}\text{F}$  entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zur besseren Zuordnung der Fluor- und Kohlenstoffsignale durchgeführt.

In Abbildung 12 sind die  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Natrium-5-perfluoralkyltetrazolate in  $d_6$  DMSO abgebildet. Die Kohlenstoffsignale des Ringkohlenstoffatoms verschieben sich mit steigendem Fluorgehalt der Moleküle von 154.0 ppm zu höheren Feld (152.8 ppm). Bei **1** spaltet das Signal des Ringkohlenstoffatoms mit einer Kopplungskonstante von 33.8 Hz ( $^2J_{\text{CF}}$ ) zu einem Quartett auf. Die Aufspaltung resultiert aus der Kopplung vom Ringkohlenstoffatom zu den Fluoratomen der benachbarten  $\text{CF}_3$ -Gruppe. Für **2** und **3** werden für das Kohlenstoffatom des Tetrazolrings Triplets mit Kopplungskonstanten von 25.4 Hz und 25.2 Hz gefunden. Diese werden durch die  $^2J_{\text{CF}}$  zu den Fluoratomen der benachbarten  $\text{CF}_2$ -Gruppen erzeugt.

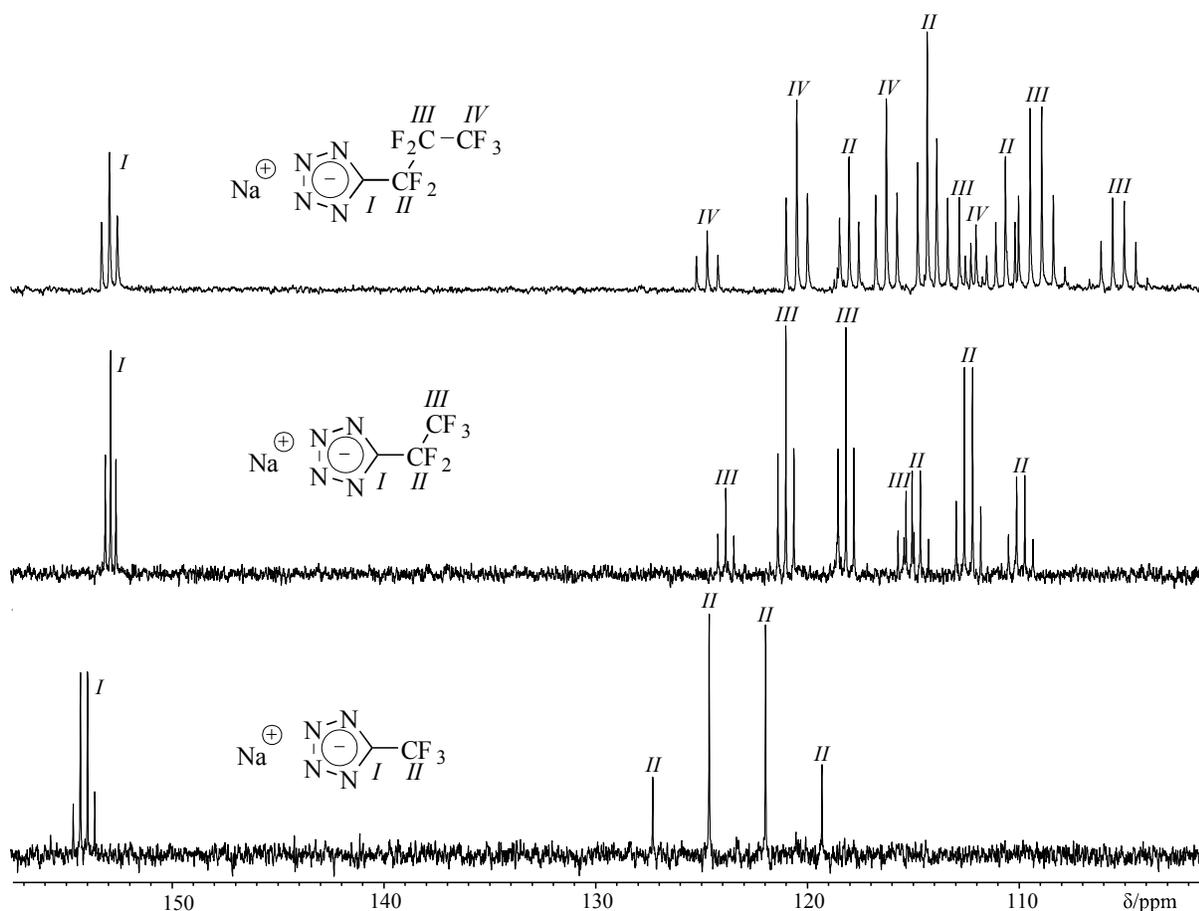
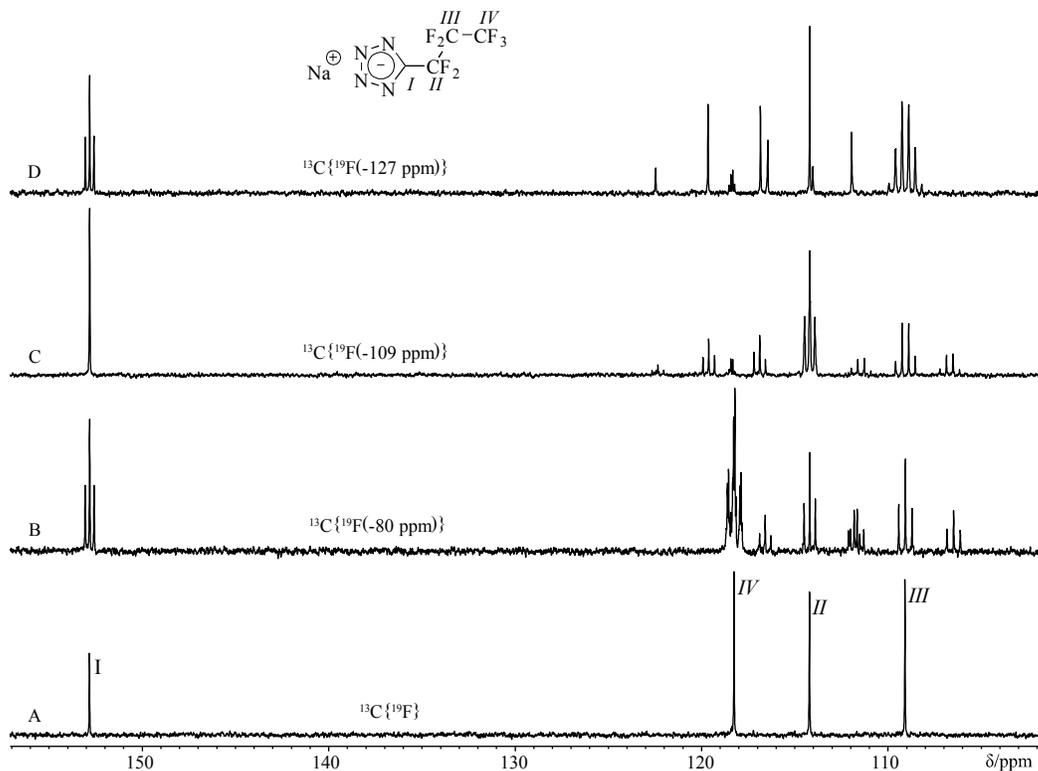


Abbildung 12:  $^1\text{H}$  entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten.

Die Kohlenstoffsignale der CF<sub>3</sub>-Gruppen liegen bei 123.8 ppm (**1**), 119.5 ppm (**2**) und 118.3 ppm (**3**) mit <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplungskonstanten von 267.5 Hz, 285.4 Hz und 287.3 Hz zu den Fluoratmen. Im Fall von **2** und **3** ist zusätzlich eine Kopplung zu den Fluoratomen der benachbarten CF<sub>2</sub> Gruppen zu sehen. Die Kopplungskonstanten betragen hier 37.9 Hz bzw. 34.5 Hz. In Substanz **2** findet man das Signal der CF<sub>2</sub>-Gruppe als Triplett bei 112.3 ppm mit einer <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplungskonstante von 248.2 Hz. Das Triplett ist wiederum durch die <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung zur CF<sub>3</sub>-Gruppe zu einem Quartett aufgespalten (39.0 Hz). Bei **3** muss man zwischen den zwei verschiedenen CF<sub>2</sub>-Gruppen unterscheiden. Die CF<sub>2</sub>-Gruppe, welche benachbart zum Ringkohlenstoffatom liegt, zeigt ein Triplett vom Triplett bei 114.2 ppm mit Kopplungskonstanten von <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 250.7 Hz und <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 30.9 Hz. Das Signal bei 109.1 ppm spaltet in ein Triplett von Sextetts auf. Das Triplett resultiert aus der <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung (264.6 Hz) und das Sextett von der <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> zu der Kopplung zur CF<sub>2</sub> sowie zur CF<sub>3</sub>-Gruppe (37.2 Hz).

Im <sup>19</sup>F Spektrum von **1** liegt das Signal der Fluoratome als Singulett bei -59.7 ppm. Die CF<sub>3</sub>-Gruppe in **2** hat das <sup>19</sup>F-NMR-Signale bei -83.9 ppm (Triplett) mit einer Kopplungskonstante von <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 3.0 Hz zu den Fluoratomen der benachbarten CF<sub>2</sub>-Gruppe. Die CF<sub>2</sub>-Gruppe wiederum zeigt ein Quartett bei -110.4 ppm mit einer Kopplungskonstanten von ebenfalls <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 3.0 Hz. Die Verbindung **3** hat aufgrund der drei unterscheidbaren Fluoratome 3 Signale (-80.6 ppm, -109.1 ppm und -127.2 ppm) welche nicht aufgrund gebildeter Multipletts den Fluoratomen zugeordnet werden kann.

Um eine genaue Zuordnung der Fluorsignale des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums von Substanz **3** treffen zu können wurden selektiv <sup>19</sup>F entkoppelte <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen (Abbildung 13). Spektrum A zeigt das vollständig <sup>19</sup>F entkoppelte <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Bei den Spektren B, C und D handelt es um die selektiv entkoppelten Spektren. In Spektrum B ist keine Aufspaltung in ein Quartett zu erkennen was auf eine Entkopplung der Fluoratome der CF<sub>3</sub>-Gruppe hinweist (entkoppelt bei -80 ppm). In Spektrum C ist das Signal des Ringkohlenstoffatoms bei 152.8 ppm nicht aufgespalten, sodass die selektive Entkopplung des <sup>19</sup>F-Signals bei -109.1 ppm sich auf die Fluoratome der zum Ring benachbarten CF<sub>2</sub>-Gruppe auswirkt. Im Spektrum D ist im Vergleich zum {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-Spektrum das Signal bei 118.3 ppm nicht zu einem Triplett von Quartetts aufgespalten sondern es ist ausschließlich ein Quartett gemessen worden. Hieraus ergibt sich, dass das Fluorsignal bei -80.6 ppm der CF<sub>3</sub>-Gruppe, das Signal bei -109.1 ppm der zum Ring benachbarten CF<sub>2</sub>-Gruppe und das Signal bei -127.2 ppm zur mittleren Kohlenstoff-Fluor-Gruppe zugeordnet werden kann.



**Abbildung 13: Selektiv  $^{19}\text{F}$  entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Natrium-5-heptafluorpropyltetrazolat.**

Weiter wurden **1-3** mit Hilfe von  $^{14}\text{N}$  sowie  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Signale der N1-Stickstoffatome im Tetrazolatrium wurden bei -60.0 ppm (**1**), -57.9 ppm (**2**) und 57.3 ppm (**3**) gefunden. Für die N2-Stickstoffatome wurden Werte bei 13.6 ppm (**1**), 14.0 ppm (**2**) und 14.3 ppm (**3**) gemessen. Zugeordnet wurden die Signale durch den Vergleich mit Natrium-5-nitrotetrazolat.<sup>54</sup>

Desweiteren wurden die chemischen Verschiebungen der drei Anionen simuliert. Die elektromagnetischen Verschiebungen wurden mit Hilfe der GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) Methode eingebettet in G03 kalkuliert.<sup>55,56</sup> Die Daten für die NMR-Verschiebung auf dem MPW1PW91/aug-cc-pVDZ Niveau unter Verwendung der GIAO Methode.<sup>[56]</sup> Alle Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet.

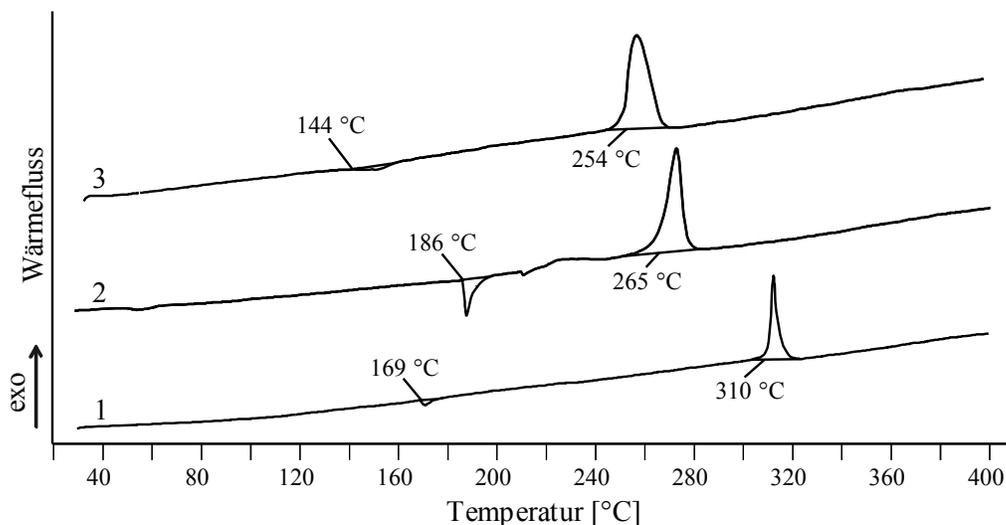
**Tabelle 4: Simulierte isotrope magnetische Abschirmung (GIAO Methode, MPW1PW91/aug-cc-pVDZ) und  $^{14/15}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen (ppm) relativ zu  $\text{MeNO}_2$ .**

		abs. anisotropic shielding	rel. Verschiebung, $\delta$ (ppm)	exptl. $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ , $\delta$ (ppm)
$\text{MeNO}_2$		-116.7	0	0/0
$\text{F}_3\text{C-CN}_4^-$	N ( $N1, N4_{\text{Ring}}$ )	-65.0	-52	-60/-60
	N ( $N2, N3_{\text{Ring}}$ )	-139.0	+22	+14/+13.6
$\text{F}_5\text{C}_2-\text{CN}_4^-$	N ( $N1, N4_{\text{Ring}}$ )	-66.0	-51	-57/-57.9
	N ( $N2, N3_{\text{Ring}}$ )	-139.0	+22	+14/+14.0
$\text{F}_7\text{C}_3-\text{CN}_4^-$	N ( $N1, N4_{\text{Ring}}$ )	-65.5	-51	-57/-57.3
	N ( $N2, N3_{\text{Ring}}$ )	-139.1	+22	+15/+14.3

### 2.1.2.3 Physikalisch - chemische Eigenschaften von Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten

Bei allen Natriumsalzen handelt es sich farblose Substanzen, welche sehr gut in Wasser, Ethanol, Methanol und Acetonitril löslich sind. Sie können als Hydrate (**1** · 0.33H<sub>2</sub>O, **2** · 0.5H<sub>2</sub>O und **3** · 0.5H<sub>2</sub>O) über einen längeren Zeitraum in einem geschlossenen Behälter aufbewahrt werden.

Die thermische Stabilität wurde mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. In Abbildung 14 sind die Thermogramme des Natrium-5-trifluormethyltetrazolat, Natrium-5-pentafluorethyltetrazolat und Natrium-5-heptafluorpropyltetrazolat abgebildet. Die Zersetzungstemperaturen der Natriumsalze sinken mit steigendem Fluorgehalt von 310 °C (**1**) über 265 °C (**2**) bis auf 254 °C (**3**). Die Signale bei 169 °C, 186 °C und 144 °C zeigen die Abspaltung der in den Kristallen vorhandenen Wassermoleküle, welche aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften der Natriumsalze vorhanden sind.



**Abbildung 14: DSC-Thermograph von Natrium-5-trifluormethyltetrazolat, Natrium-5-pentafluorethyltetrazolat und Natrium-5-heptafluorpropyltetrazolat.**

Neben der thermischen Stabilität wurden die Natriumtetrazolate auf die physikalische Stabilität gegen über Reibung und Schlag untersucht. Es wurde festgestellt, dass alle Natrium-5-perfluoralkyltetrazolate unempfindlich gegenüber Schlag sowie Reibung sind. In Tabelle 5 sind alle wichtigen Eigenschaften aufgelistet. Die Untersuchungen wurden durchgeführt mit  $1 \cdot 0.33 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$  und  $3 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ .

**Tabelle 5: Übersicht über die Eigenschaften von den Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten.**

	$1 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Reibeempfindlichkeit [N]	> 360	> 360	> 360
Schlagempfindlichkeit [J]	> 100	> 100	> 100
Zersetzungspunkt [°C]	310	265	254
Dehydrierungspunkt [°C]	169	186	144

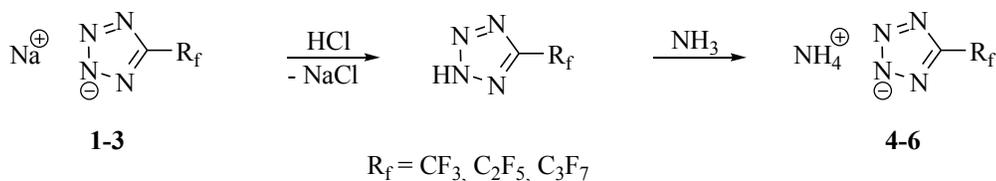
## 2.2 Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate (4-6)

Es wurden Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat (4), Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat (5) und Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat (6) hergestellt und charakterisiert. In der Literatur sind keine Ammoniumsalze von 5-Perfluoralkyltetrazolaten bekannt, sodass eine Untersuchung der Substanzen durchgeführt wurde.

### 2.2.1 Darstellung von Ammonium-5-perfluorpropyltetrazolat

Zur Darstellung von 4-6 werden die in Absatz 2.1.1 vorgestellten Natrium-5-perfluoralkyltetrazolate als Ausgangsmaterial verwendet. Es gibt zwei mögliche Reaktionswege um das gewünschte Produkt zu erhalten.

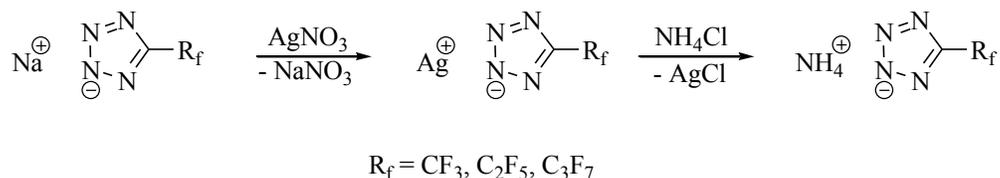
Bei der ersten Reaktion wird im ersten Schritt aus dem korrespondierenden Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat durch Verwendung einer 1N wässrigen HCl Lösung die Neutralverbindung hergestellt. Diese kann mit Ether extrahiert und durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert werden. Im zweiten Schritt wird das Tetrazol mit einer wässrigen Ammoniaklösung versetzt. Durch Entfernen des Wassers und dem überschüssigen Ammoniak kann das Produkt in hoher Reinheit gewonnen werden.



*Schema 6: Synthese von Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolat über die korrespondierenden Tetrazole mit den Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten als Ausgangssubstanz.*

Die zweite Möglichkeit zur Darstellung der Ammoniumsalze ist die Synthese der korrespondierenden Silbertetrazolate und die anschließende Reaktion mit Ammoniumchlorid. Im ersten Schritt wird das Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat in Wasser mit einer Silbernitratlösung versetzt, woraufhin das Silbertetrazolat umgehend ausfällt. Zur vollständigen Fällung des Tetrazolats wird das Silbernitrat in einem Überschuss eingesetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser von etwaigen Silbernitratresten befreit.

Im zweiten Schritt wird das Silber-5-perfluoralkyltetrazolat in einer Methanol/Wasser-Mischung (1/1) suspendiert und mit Ammoniumchlorid versetzt. Nach 30 min wird das entstandene Silberchlorid abfiltriert. Durch Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt erhalten.



*Schema 7: Synthese von Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolat (4-6) über die Verwendung des korrespondierenden Silbertetrazolats und Ammoniumchlorid mit den Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten als Startmaterial.*

## 2.2.2 Analytische Daten der Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate

Bislang sind in der Literatur keine analytischen Daten der Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate bekannt. Aufgrund dessen wurden Untersuchungen mittels  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{15}\text{N}$ -NMR und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren durchgeführt. Auch wurden  $^1\text{H}$  sowie selektiv  $^{19}\text{F}$  entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen und diskutiert. Weitere Analytik ist die IR- und Ramanspektroskopie, die Elementaranalyse sowie die DSC-Thermographie. Die Reibe- und Schlagempfindlichkeiten wurden ebenfalls untersucht. Desweiteren ist es gelungen die Kristallstruktur von **4** sowie die Kristallstrukturen von **5** und **6** als Semihydrat zu erhalten.

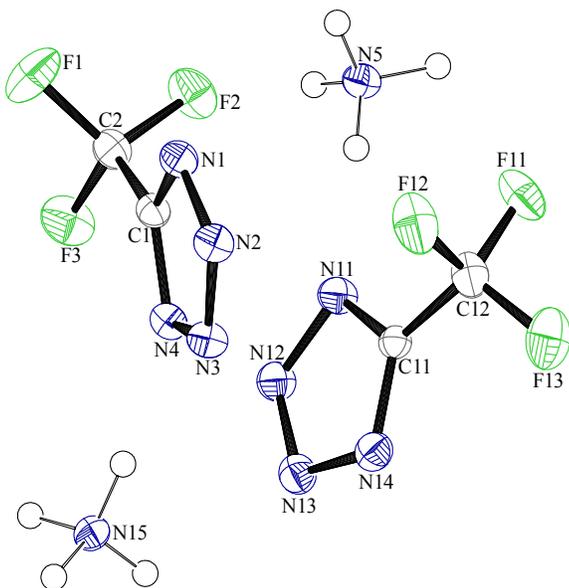
### 2.2.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat

Bei der Struktur des Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat handelt es sich um die erste Kristallstruktur des 5-Trifluormethyltetrazolanions, in der das Anion nicht an ein Alkalimetall oder Übergangsmetall koordiniert ist. Der erste bekannte Komplex mit einem Übergangsmetall wurde 1972 vorgestellt.<sup>57</sup> Hierbei handelt es sich um einen Kupferkomplex mit zusätzlichen phosphorhaltigen Liganden. Es folgten 1980 ein Cobalt- und 1989 ein Mangankomplex.<sup>58,59</sup> Weitere Komplexe mit Mangan, Chrom und Wolfram folgten in den Jahren 1999 und 2006.<sup>60,61,62</sup>

Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten Kristalle von Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat aus einer Lösung von **4** bei Raumtemperatur an Luft gewonnen werden.

Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat kristallisiert mit vier Formeleinheiten in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  aus. Die berechnete Dichte bei 200 K von **4** beträgt  $1.742 \text{ g/cm}^3$ . Die Elementarzelle hat Abmessungen von  $a = 7.5775(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.5105(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.9067(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.758(5)^\circ$  und ein Volumen von  $1183.01(9) \text{ \AA}^3$ . Im Kristall lassen sich zwei verschiedene Ionenpaare unterscheiden. Die asymmetrische Einheit ist als Ortep Darstellung in Abbildung 15 abgebildet. Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

In der Molekülstruktur von **4** findet man Bindungslängen in den Tetrazolatrings mit einer N-N-Bindungslänge zwischen  $1.318(2) \text{ \AA}$  und  $1.347(3) \text{ \AA}$ . Diese Bindungslängen liegen genau zwischen denen einer N-N-Einfachbindung ( $1.45 \text{ \AA}$ ) und einer N-N-Zweifachbindung ( $1.25 \text{ \AA}$ ).<sup>63</sup> Auch der Vergleich mit den oben erwähnten Komplexen zeigt, dass es sich bei den Bindungslängen im Tetrazolatrium um typische Werte handelt. In einem Mangankomplex mit einem 5-Trifluormethyltetrazolanion findet man zum Beispiel N-N-Bindungslängen von  $1.323 \text{ \AA}$  bis  $1.340 \text{ \AA}$ .<sup>60</sup> Die C-N-Bindungslängen liegen zwischen  $1.328(5) \text{ \AA}$  und  $1.330(3) \text{ \AA}$ . Auch hier handelt es sich um Bindungslängen, welche deutlich zwischen einer C-N-Einfachbindung ( $1.47 \text{ \AA}$ ) und einer C-N-Zweifachbindung ( $1.22 \text{ \AA}$ ) liegt.<sup>63</sup> Hierdurch wird der aromatische Charakter des Tetrazolatrings deutlich. Im zuvor erwähnten Mangankomplex findet man C-N-Bindungslängen von  $1.323 \text{ \AA}$  -  $1.327 \text{ \AA}$ . Die Abweichungen entsprechen nahezu der Standardabweichung der Bindungslängen in der Struktur.



**Abbildung 15:** Ortep Darstellung der Molekülstruktur von Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat. Dargestellt sind die thermischen Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

Die CF-Bindungslängen der CF<sub>3</sub>-Gruppe liegen mit Werten von 1.331(3) Å (C12-F12) bis 1.344(4) Å (C2-F3) unter den durch Holleman und Wiberg berechneten Werte einer CF-Einfachbindung.<sup>63</sup> Durch Vergleiche mit anderen 5-Trifluormethyltetrazolaten kann die leicht verkürzte Bindung bestätigt werden. Hier sind sogar CF-Bindungslängen von nur 1.257 Å gemessen worden.<sup>60</sup> Die längste CF-Bindung beträgt 1.337 Å.<sup>62</sup> Die C1/11-C2/12-Bindungen sind mit 1.485(3) Å exakt im Bereich der 5-Trifluormethyltetrazolatkomplexe (1.354 Å-1.491 Å). Vergleiche der CF<sub>3</sub>-Gruppe vom Trifluoracetamid mit Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat zeigen eine im Durchschnitt etwas verlängerte CF-Bindungslänge im Tetrazolat (1.28 Å zu 1.337 Å).<sup>64</sup>

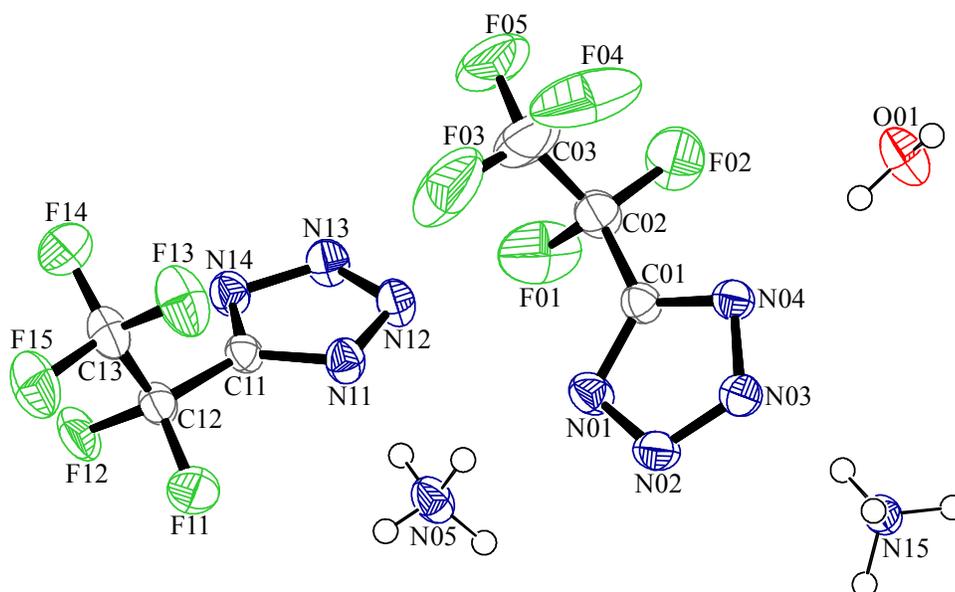
Das Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat bildet mehrere Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Anion und dem Kation aus. Das N5-Atom des Ammoniumions bildet als Beispiel eine Brücke über das H5A-Atom zu dem N11-Atom des Tetrazolats mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von 2.922 Å und einem Winkel N–H···N von 177.13° aus. Das N5-Atom bildet weitere Wasserstoffbrückenbindungen über alle Wasserstoffatome des Ammoniumanions zu benachbarten Tetrazolaten aus. Hier sind die Bindungen N5–H5C–N1 (2.908 Å, 161.97°) und N5–H5D···N3 (2.916 Å, 173.46°) zu erwähnen. Die Brücke N5–H5B···N13 zählt mit einem Abstand von 3.051 Å und einem Winkel von 142.45° zu den schwächeren Wasserstoffbrücken im Kristall.

Ähnlich wie das N5-Atom bildet auch das Stickstoffatom des zweiten Ammoniumkations (N15) der asymmetrischen Einheit Wasserstoffbrückenbindungen über alle Wasserstoffatome aus. Die Donor-Akzeptor-Bindungen liegen in einem Bereich von 2.909 Å und 2.927 Å bei einem Donor-Akzeptor-Winkel zwischen 179.46° und 165.53°. Die Wasserstoffbrückenbindung des N15-Stickstoffatoms über das H15B-Wasserstoffmolekül bildet hier eine Ausnahme. Hier finden zwei Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zu zwei benachbarten Stickstoffatomen der Tetrazolate statt. Die Abstände betragen hier 3.062 Å bei einem Winkel von 132.90° für die N15–H5B···N14-Bindung und 3.046 Å (119.11°) für die N5–H5B···N13-Bindung.

### ***2.2.2.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat Semihydrat***

Bislang sind keine Kristallstrukturen in der Literatur bekannt, in denen ein 5-Pentafluorethyltetrazol als Anion oder als Neutralverbindung enthalten ist. Es handelt sich bei der hier vorgestellten Kristallstruktur um die erste durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Verbindung des 5-Pentafluorethyltetrazolats, welche in Abbildung 16 zu sehen ist.

Bei 200 K konnte festgestellt werden das **5**, wie bereits Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat mit zwei unterscheidbaren Molekülen in der asymmetrischen Einheit auskristallisiert, allerdings besitzt es im Gegensatz zu **4** ein Wassermolekül pro asymmetrischer Einheit. Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat Semihydrat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Die Elementarzelle besitzt Abmessungen von  $a = 7.2906(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.7201(7) \text{ \AA}$  und  $c = 11.6226(8) \text{ \AA}$ . Die Winkel betragen  $\alpha = 108.503(6)^\circ$ ,  $\beta = 102.301(6)^\circ$  und  $\gamma = 95.202(5)^\circ$ . Das sich daraus ergebene Volumen beträgt  $829.27 \text{ \AA}^3$  bei einer Dichte von  $1.715 \text{ g/cm}^3$ . In Abbildung 9 ist die asymmetrische Einheit von Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat Semihydrat abgebildet.



**Abbildung 16:** Molekülstruktur von Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat Semihydrat als Ortep Darstellung. Dargestellt sind die thermischen Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

Die Bindungslängen in den Tetrazolatrigen befinden sich zwischen  $1.314(3) \text{ \AA}$  (N02–N03) und  $1.343(3) \text{ \AA}$  (N13–N14) für die NN-verknüpften Atome und zwischen  $1.325(3) \text{ \AA}$  (N01–C01) sowie N14–C11) und  $1.333(3) \text{ \AA}$  (N11–C11) für die CN-Verknüpften Atome. Aus den Bindungslängen kann wie bereits oben für Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat eine Delokalisierung der negativen Ladung über den gesamten Tetrazolatrien festgestellt werden.

Die CF-Bindungslängen in der CF<sub>3</sub>-Gruppe betragen  $1.276(4) \text{ \AA}$  (C03–F03) bis  $1.354(5) \text{ \AA}$  (C03–F04) und für die CF<sub>2</sub>-Gruppe  $1.330(3) \text{ \AA}$  (C02–F02) bis  $1.361(3) \text{ \AA}$  (C02–F01). Ein Trend zwischen der CF<sub>2</sub>- und der CF<sub>3</sub>-Gruppe wird sichtbar, wenn man die durchschnittlichen Bindungslängen der Gruppen miteinander vergleicht. Es ergibt sich für die CF<sub>2</sub>-Gruppe eine durchschnittliche Bindungslänge von  $1.350 \text{ \AA}$  wohingegen die CF<sub>3</sub>-Gruppe nur auf eine Länge

von 1.322 Å kommt. Damit liegen die CF<sub>3</sub>-Bindungslängen etwas unter dem Bereich wie sie bereits bei der CF<sub>3</sub>-Gruppe von **4** gefunden wurden (1.336 Å).

Wasserstoffbrückenbindungen werden, wie bereits bei **4** gesehen, ausgehend von den Stickstoffatomen der beiden Ammoniumkationen über die Wasserstoffatome zu den Stickstoffatomen der Tetrazolate ausgebildet. Zusätzlich bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen über das Wassermolekül aus. Zum Beispiel befindet sich eine Bindung zwischen dem Sauerstoff O01 über das Wasserstoffatom H01B zum N04-Atom eines benachbarten Tetrazolates. Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt 2.848 Å bei einem Winkel von 162.48° (O01–H01B···N04). Die zweite Wasserstoffbrückenbindung des Wassermoleküls ist die Bindung O01–H01A···N14(x+1, y+1, z+1) mit einem Abstand von 2.981 Å und einem Winkel von 145.24°. In Tabelle 6 sind einige ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen des Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat aufgeführt.

**Tabelle 6:** Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen im Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat.

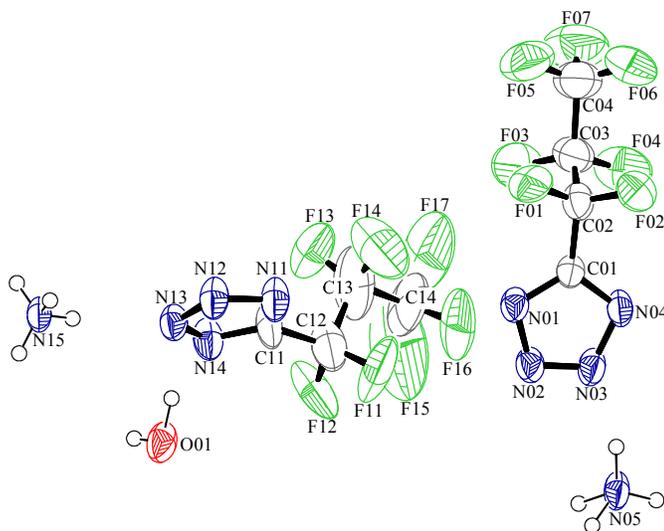
D–H	a(D–H) Å	d(H···A) Å	∠(D–H···A) °	d(D···A) Å	A
N05–H5A	0.917	1.993	173.88	2.906	N11
N05–H5B	0.888	2.087	154.57	2.914	N01
N05–H5C	0.925	1.974	169.37	2.888	O01 [-x+2,-y+3,-z+2]
N05–H5D	0.792	2.202	156.04	2.943	N13 [x+1,y,z]
N15–H5A	0.887	2.031	158.02	2.873	O01 [x+1,y,z]
N15–H5B	0.867	2.078	165.52	2.925	N03
N15–H5C	0.912	2.030	171.87	2.936	N12 [-x+2,-y+3,-z+2]
N15–H5D	0.934	1.989	172.83	2.918	N02 [-x+3,-y+3,-z+2]

### 2.2.2.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat Semihydrat

Beim Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat Semihydrat handelt es sich um die erste Kristallographisch bestimmte Einkristallröntgenstruktur mit einem Heptafluorpropyltetrazolanion. Bislang ist nur ein 1,2,4-Triazol mit zwei Heptafluorpropylgruppen, welche sich an den Kohlenstoffatomen des Triazolrings befinden, bekannt.<sup>65</sup>

Das Semihydrat von **6** kristallisiert in der triklinen Punktgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle als Semihydrat aus. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei unterscheidbaren Ionenpaaren und einem Wassermolekül. Die Messung wurde bei einer Temperatur von 200K durchgeführt und die berechnete Dichte beträgt 1.721 g/cm<sup>3</sup>. Die

Elementarzelle vom Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat Semihydrat hat Abmessungen von  $a = 7.2497(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.581(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.768(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 84.803(7)^\circ$ ,  $\beta = 76.136(6)^\circ$  und  $\gamma = 78.738(6)^\circ$  bei einem Volumen von  $1019.7(1) \text{ \AA}^3$ . Wie die Ortep Darstellung des Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolats (Abbildung 17) zeigt, sind die thermischen Ellipsoide der Fluoratome stark vergrößert. Dieses resultiert aus der starken Rotation der CF-Gruppen im Tetrazolat, wodurch der niedrige  $wR_2$ -Faktor von 0.2676 erklärt werden kann.



**Abbildung 17: Ortep Darstellung der Molekülstruktur von Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat Semihydrat. Dargestellt sind die Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.**

Die NN-Bindungslängen liegen zwischen  $1.298(5) \text{ \AA}$  und  $1.342(6) \text{ \AA}$ . Die CN-Bindungslängen betragen  $1.327(7) \text{ \AA}$  bis  $1.346(6) \text{ \AA}$ . Ein Vergleich des Perfluoralkylrestes mit dem oben erwähnten 1,2,4-Triazol zeigt eine typische Bindungssituation. Die CF-Bindungslängen variieren zwischen  $1.355(6) \text{ \AA}$  und  $1.2774(9) \text{ \AA}$ , wobei der kürzeste Atomabstand, wie bereits bei Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat  $\cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ , in der  $\text{CF}_3$ -Gruppe gefunden wurde.

Das Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat ist, wie alle anderen vorgestellten Ammoniumsalze auch, durch etliche Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verknüpft. Im Gegensatz zu den anderen Strukturen gibt es jedoch neben den  $\text{O-H}\cdots\text{N}$  und  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  Verknüpfungen noch eine  $\text{N-H}\cdots\text{F}$  Brückenbindung. Sie besitzt einen Donor-Akzeptor-Abstand von  $3.044 \text{ \AA}$  bei einem Winkel von  $110.76^\circ$  ( $\text{N05-H05C}\cdots\text{F12}(x+1, y, z)$ ). Aufgrund der großen Abweichung des Winkels von den idealen  $180^\circ$  kann man nur von einer sehr schwachen Wechselwirkung sprechen. Einige ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 7 aufgelistet.

**Tabelle 7: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen im Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat**

D–H	a(D–H) Å	d(H···A) Å	∠(D–H···A) °	d(D···A) Å	A
N05–H5D	1.004	1.929	162.43	2.902	N12 [-x+3,-y+1,-z]
N15–H15A	0.840	2.078	177.92	2.917	N01 [x-1,y,z]
O01–H01B	0.929	2.026	146.25	2.845	N14
N05–H05A	0.910	2.027	168.38	2.924	N02 [-x+2,-y+1,-z]
N05–H05C	0.853	2.075	152.12	2.857	O01 [x+1,y,z]
N15–H15C	0.977	1.965	161.78	2.909	N03

In den drei vorgestellten Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolaten ist in Bezug auf die Bindungslänge zwischen der N1-N2-Position bzw. N2-N3-Position ein deutlicher Trend zu erkennen. Mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von 1.339 Å für den Abstand zwischen den Stickstoffatomen auf der N1 und N2 Position liegt diese deutlich über den gefundenen Durchschnittswert zwischen den N2-Positionen im Ring (1.315 Å). Eine verkürzte Bindungslänge zwischen den Stickstoffatomen der N2-Positionen im Ring im Vergleich zu der N1-N2-Bindungslänge wird auch beim literaturbekannten Nitrotetrazolat deutlich. Hier liegen die Bindungslängen bei 1.327 Å (N2/N3) und 1.335 Å (N1/N2).<sup>66</sup> Bei einem Ammonium-5-chlor-dinitromethyltetrazolat, welcher 1984 veröffentlicht wurde, fällt dieser Trend ebenfalls abgeschwächt auf (1.332 Å (N2/N3) und 1.348 Å (N1/N2)).<sup>67</sup>

Betrachtet man die durchschnittliche Bindungslänge aller Ringatome untereinander wird ein anderer Trend sichtbar. Mit steigendem Fluoranteil des Tetrazolats sinkt die durchschnittliche Bindungslänge im Ring. Beim Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat findet man einen Wert von 1.335 Å wohingegen beim Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat nur ein Wert von 1.326 Å gefunden wird. Dazwischen liegt das Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat mit einer durchschnittlichen Bindungslänge im Ring von 1.330 Å. Grund hierfür könnte unter anderem die größere Elektronegativität der Perfluoralkylreste mit steigendem Fluorgehalt sein.

#### 2.2.2.4 NMR-Spektroskopie von Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolaten

Alle Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate wurden mittels Multikern NMR-Spektroskopie charakterisiert. Bei den gemessenen Kernen handelt es sich um die <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N und <sup>19</sup>F Kerne. Für die genaue Zuordnung der Signale in den <sup>13</sup>C und <sup>19</sup>F Spektren wurden selektiv <sup>19</sup>F entkoppelte <sup>13</sup>C Spektren aufgenommen.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegen die Signale der Wasserstoffatome bei 7.17 ppm für Verbindung **4**, bei 7.26 ppm für Verbindung **5** und bei 7.20 ppm für Verbindung **6**. Abbildung 18 zeigt die

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren der drei Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate. Für das Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat (a) wird ein nicht vollständig aufgespaltenes Triplet gefunden, wohingegen beim Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat (b) und Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat (c) eine deutlichere Kopplung zum Stickstoffatom des Ammoniumkations zu erkennen ist. Grund für die unterschiedlich starke Aufspaltung kann zum Beispiel die Konzentration sowie die Reinheit der gemessenen Probe sein.

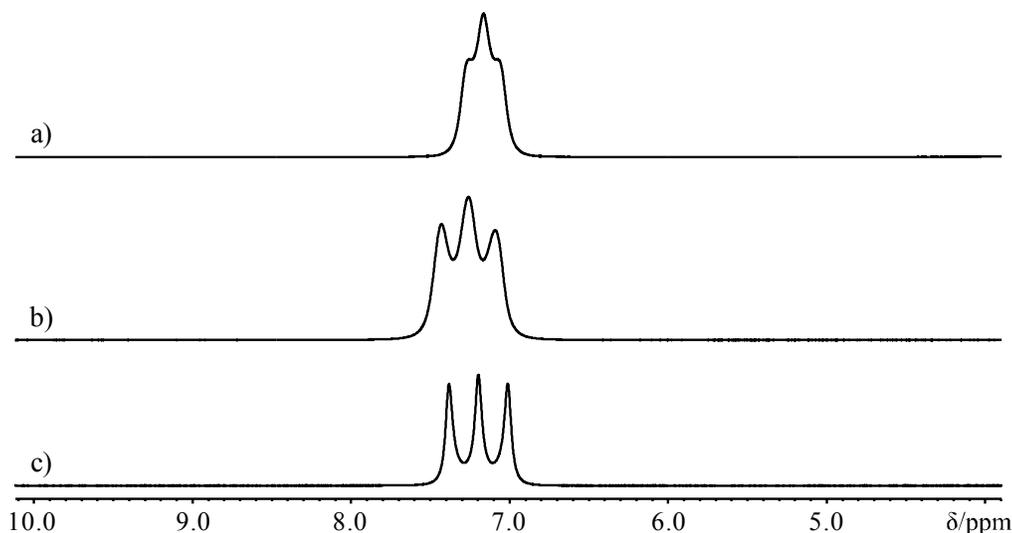


Abbildung 18: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von a) Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat, b) Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat und c) Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat.

Die Mehrheit der Stickstoffatome im Ammoniumkation sind  $^{14}\text{N}$ -Kerne, welche einen Spin von  $I=1$  haben und somit ein Quadrupolmoment besitzen. Dadurch verkürzt sich die Relaxationszeit erheblich und es kann keine messbare Kopplung entstehen. Ist die Lösung in der das Kernresonanzspektrum gemessen wird sehr sauber und enthält so gut wie keine Fremdkerne, über die die Relaxation durch häufige Stoßereignisse beschleunigt wird, so kann eine Kopplung beobachtet werden. Wie bereits oben erwähnt besitzen  $^{14}\text{N}$ -Kerne einen Kernspin von  $I=1$  wodurch es nachfolgender Gleichung zu einer Aufspaltung in ein Triplet kommt.<sup>68</sup>

$$x = 2 \cdot I + 1 = 3 \quad (6)$$

Die Intensitätsverhältnisse der Linien zueinander können jedoch nicht mit Hilfe des Pascalschen Dreiecks ermittelt werden, da dies nur für Kerne mit einem Spin von  $I = \frac{1}{2}$  gilt. Da bei Kernen mit einem Spin von  $I=1$  drei gleich wahrscheinliche Zustände im Magnetfeld  $m = +1, 0, -1$  existieren resultiert dies in einem Triplet mit gleicher Intensität für alle Linien.<sup>69</sup>

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind für Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat zwei Quartetts bei 154.4 ppm ( $\text{CF}_3$ ) und bei 123.3 ppm ( $\text{C}_{\text{Ring}}$ ) gemessen worden. Die Kopplungskonstanten betragen  $^1J_{\text{CF}} = 268.1$  Hz für das Kohlenstoffatom der  $\text{CF}_3$ -Gruppe und  $^2J_{\text{CF}} = 34.8$  Hz für das Kohlenstoffatom im Tetrazolatriang.

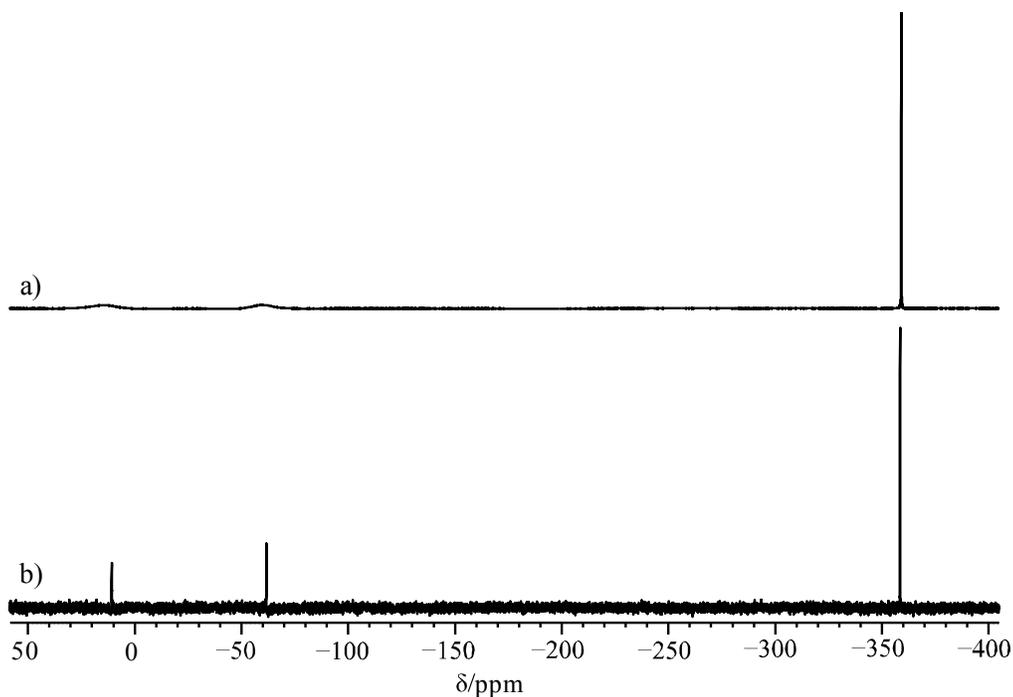
Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat besitzt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum drei Signale. Das Signal des Kohlenstoffatoms im Tetrazolatriang liegt als Triplett bei 152.7 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{CF}} = 25.4$  Hz vor. Die  $\text{CF}_3$ -Gruppe besitzt ein Quartett von Triplets bei 119.4 ppm mit Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{CF}} = 285.4$  Hz und  $^2J_{\text{CF}} = 37.9$  Hz. Das mittlere Kohlenstoffatom besitzt ein Triplett von Quartetts bei 112.1 ppm ( $^1J_{\text{CF}} = 248.6$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 38.9$  Hz). Die Zuordnung konnte auf Grund der unterschiedlichen Aufspaltung der Signale erfolgen.

Das dritte Perfluoralkyltetrazolat zeigt wie erwartet vier Signale für die vier verschiedenen Kohlenstoffsignale. Der Ringkohlenstoff spaltet durch die Kopplung zu den Fluorgruppen der benachbarten  $\text{CF}_2$ -Gruppe in ein Triplett bei 152.7 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{CF}} = 25.2$  Hz auf. Die  $\text{CF}_3$ -Gruppe besitzt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei 118.3 ppm (Quartett von Triplett mit  $^1J_{\text{CF}} = 287.5$  Hz und  $^2J_{\text{CF}} = 37.4$  Hz). Dem Kohlenstoffatom der  $\text{CF}_2$ -Gruppe benachbart zur  $\text{CF}_3$ -Gruppe kann das Signal bei 109.1 ppm zugewiesen werden. Bei guter Auflösung des Spektrums ist eine Aufspaltung des Signals in ein Triplett von Sextetts zu erkennen. Die Kopplungskonstanten betragen für die  $^1J_{\text{CF}} 287.5$  Hz und für die  $^2J_{\text{CF}} 37.4$  Hz. Das vierte Signal liegt bei 114.2 Hz und ist aufgrund der Kopplung zu den eigenen Fluoratomen sowie zu den Fluoratomen der benachbarten  $\text{CF}_2$ -Gruppe in ein Triplett von Triplets aufgespalten ( $^1J_{\text{CF}} = 250.2$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 33.2$  Hz).

Die Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum liegen bei -80.4 ppm, -109.0 ppm und -127.1 ppm in Relation zu  $\text{CFCl}_3$ . Alle Signale zeigen Multipletts, wodurch eine genaue Zuordnung erschwert wird. Zur Unterscheidung der Signale wurden wie bereits bei Natrium-5-heptafluorpropyltetrazolat  $^{19}\text{F}$  entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -Spektren aufgenommen. Zusätzlich dient der Vergleich der Verschiebungen mit denen des Natriumtetrazolats als Hinweis. Hierbei konnte die Verschiebung bei -80.4 ppm der  $\text{CF}_3$ -Gruppe zugeordnet werden. Die  $\text{CF}_2$ -Gruppe benachbart zur  $\text{CF}_3$ -Gruppe besitzt das Fluorsignal bei -127.1 ppm. Das letzte Signal gehört somit zur  $\text{CF}_2$ -Gruppe benachbart zum Tetrazolring.

Eine Besonderheit der 5-Perfluoralkyltetrazolate wird bei der Messung der  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren deutlich. Aufgrund des Spins von  $I = 1$  für die  $^{14}\text{N}$ -NMR-Kerne und somit des Quadrupols sind die Signale oft stark verbreitert und gerade bei nahezu allen Tetrazolaten kaum sichtbar. Bei den Ammoniumsalzen konnten jedoch  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren gemessen werden, die mit nur einer geringen Verbreiterung der Signale auftreten und somit sichtbar sind

( $\Delta_{1/2} \approx 366$  Hz (N1),  $\Delta_{1/2} \approx 419$  Hz (N2)). In Abbildung 19 sind die  $^{14}\text{N}$  bzw.  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von **4** abgebildet.



**Abbildung 19: Vergleich des  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von Ammonium-5-trifluor-methyltetrazolat. In a) ist das  $^{14}\text{N}$ -NMR und in b) ist das  $^{15}\text{N}$ -NMR abgebildet.**

Die Signale der Stickstoffatome der Ammoniumgruppe sind durch die hohe Symmetrie und der geringen Elektronendichte deutlich sichtbar. Die Verschiebungen der  $\text{NH}_4$ -Gruppe liegen bei -358.5 ppm (**4**), -359.0 ppm (**5**) und -358.8 ppm (**6**). Die Stickstoffsignale der N1-Position im Tetrazolatrium liegen im Bereich von -61.7 ppm (**4**) und -57.7 ppm (**6**). Diese Verschiebungen sind in etwa im Bereich von Ammonium-5-nitrotetrazolat (N1 = -60 ppm). Die N2-Position zeigt Verschiebungen bei 10.8 ppm (**4**), 13.6 ppm (**5**) und 14.2 ppm (**6**). Der Vergleich mit Ammonium-5-nitrotetrazolat (N2 = 20 ppm) zeigt eine Verschiebung des Stickstoffsignals des N2-Atoms der untersuchten Verbindungen zu hohen Feld.<sup>70</sup>

### 2.2.2.5 Physikalisch - chemische Eigenschaften von Ammonium-5-perfluoralkyl-tetrazolaten

Bei den Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolaten handelt es sich um farblose Substanzen, welche gut in Wasser, Ethanol, Methanol, Isopropanol und Ethylacetat sind. In geschlossenen Behältern können sie als Hydrate über einen längeren Zeitraum gelagert werden.

Bei den Verbindungen **4**, **5** und **6** handelt es sich um hygroskopische Substanzen, welche leicht unter Einwirkung von Wärme oder unter reduzierten Druck ihre Wassermoleküle abspalten. Die vorgestellten Kristalle können somit leicht zur Messung der physikalisch - chemischen Eigenschaften von den Wassermolekülen befreit werden. Die folgenden Untersuchungen der Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate wurden mit den wasserfreien Verbindungen durchgeführt.

Die Ammonium-5-perfluoralkyletrazolate wurden mittels DSC Thermographie auf ihre thermische Stabilität getestet (Abbildung 20). Im Gegensatz zu den Natriumtetrazolaten besitzen die Ammoniumsalze einen Schmelzpunkt, welche zwischen 165 °C und 174 °C liegen. Die Zersetzungspunkte liegen bei 217 °C (**4**), 249 °C (**5**) und 241 °C (**6**).

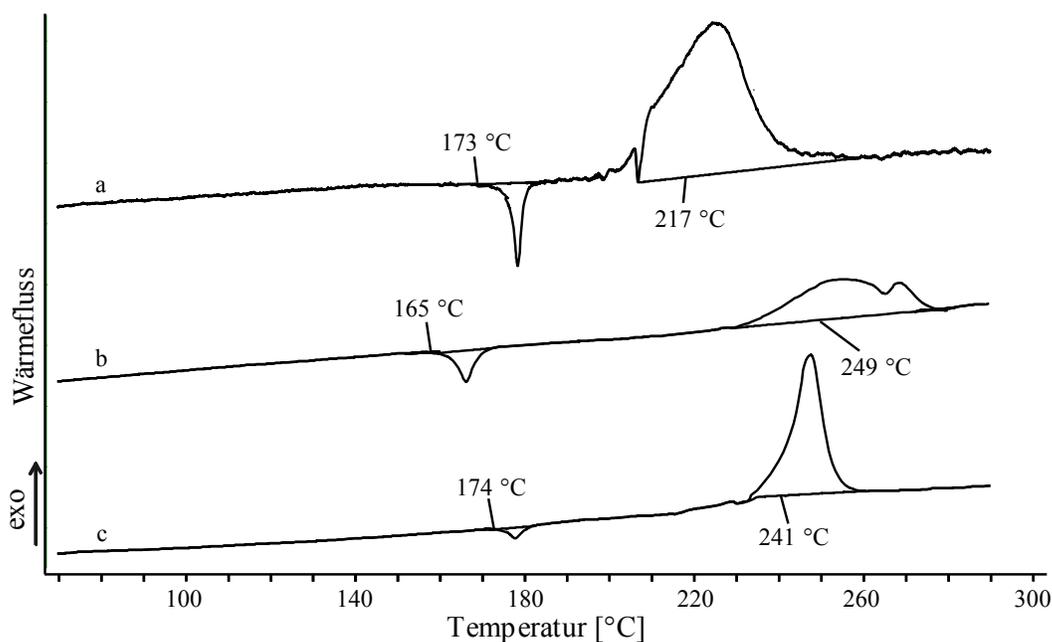


Abbildung 20: DSC Thermogramme von a) Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat, b) Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat und c) Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat. Die Heizrate beträgt 5 °C/min.

Die Verbindungen sind aufgrund des sehr hohen Zersetzungspunkt gut für die Anwendung als Oxidationsmittel in IR-Täuschkörpern geeignet. Die niedrigen Schmelzpunkte, welche in allen stickstoffreichen 5-Perfluoralkyltetrazolaten gefunden wurden, stellen sich bei den radiometrischen Messungen welche später in dieser Arbeit beschrieben werden, als sehr problematisch heraus.

Die Reibeempfindlichkeit für die Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate liegen im Bereich von 180 N (**4**) bis 360 N (**5**). Die Schlagempfindlichkeiten liegen alle bei > 100 J. In folgender Tabelle sind einige Eigenschaften der Ammoniumtetrazolate aufgelistet.

*Tabelle 8: Übersicht über die Eigenschaften von den Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolaten.*

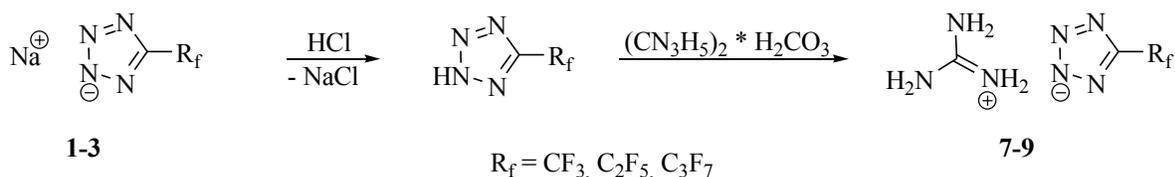
	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Reibeempfindlichkeit [N]	> 180	> 360	> 192
Schlagempfindlichkeit [J]	> 100	> 100	> 100
Zersetzungspunkt [°C]	218	249	241
Schmelzpunkt [°C]	173	165	174

### Guanidinium-5-perfluorpropyltetrazolate (7-9)

Es sind keine Verbindungen bekannt die ein Guanidiniumkation mit einem 5-Perfluoralkyltetrazolanion vereinigt. Tetrazole im Allgemeinen sind als Ionenpaar mit Guanidinium sehr weit verbreitet.<sup>71,72,73</sup> Es wurden im Rahmen dieser Arbeit Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat (7), Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (8) und Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat (9) dargestellt und Charakterisiert werden.

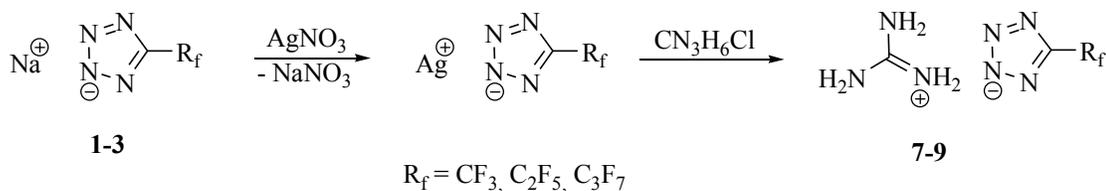
#### 2.2.3 Darstellung von Guanidinium-5-perfluorpropyltetrazolat

Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat, Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat und Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat können auf zwei verschiedene Synthesewege aus den korrespondierenden Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten dargestellt werden. Zum Einen besteht die Möglichkeit über das neutrale Perfluoralkyltetrazol, welches aus dem Natriumsalz mit einer wässrigen HCl Lösung hergestellt werden kann, und mit Guanidin Carbonat das gewünschte Tetrazolat zu erhalten (Schema 8).



**Schema 8:** *Synthese von Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten (7-9) über das korrespondierende Tetrazole mit Guanidin Carbonat.*

Die zweite Variante (Schema 9) geht ebenfalls vom Natriumtetrazolat als Startverbindung aus. Hier wird das Natriumsalz nicht neutralisiert sondern als Silbersalz aus Wasser mit einem geringen Überschuss Silbernitrat gefällt. Das entstehende Silbertetrazolat kann abfiltriert werden und das überschüssige Silbernitrat mit Wasser ausgewaschen werden. Das gewaschene Silbertetrazolat wird in einem Methanol/Wasser-Gemisch (2/3) aufgenommen und mit Guanidin Hydrochlorid versetzt. Das sich bildende unlösliche Silberchlorid kann nach drei Stunden abfiltriert werden. Das gelöste Produkt wird unter reduzierten Druck vom Lösungsmittel befreit. Die Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate bleiben als farbloser Rückstand zurück.



**Schema 9:** *Synthese von Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat über die korrespondierenden Silbertetrazolate und Guanidin Hydrochlorid mit den Natrium-tetrazolaten als Startsubstanz.*

## 2.2.4 Analytische Daten der Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate

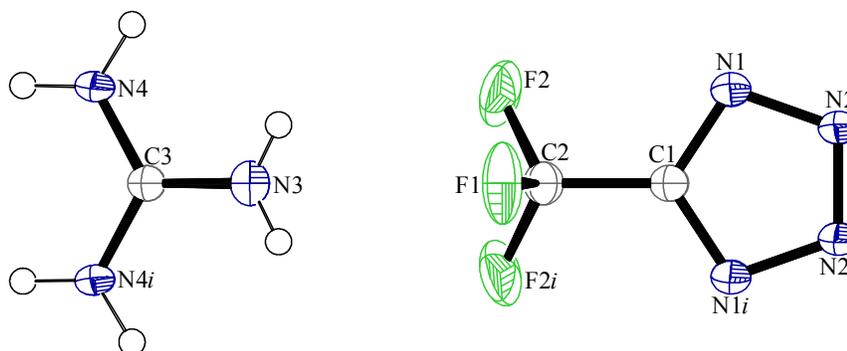
Da die hier diskutierten Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate bislang in der Literatur unbekannt sind, wurden auch keine analytischen Daten gesammelt. Aufgrund dessen wurden Untersuchungen mittels Multikern NMR, IR- und Ramanspektroskopie und Massenspektrometrie durchgeführt. Auch Eigenschaften wie Schlag- und Reibeempfindlichkeit wurden getestet. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit Hilfe der DSC bestimmt. Auch die Kristallstrukturen der Verbindungen **7-9** konnten erhalten werden.

### 2.2.4.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat

Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat können aus einer Lösung von **7** in Isopropanol durch langsames verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten werden. Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Ama2* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle aus. Die Elementarzelle hat Abmessungen von  $a = 8.6863(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.8199(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.6245(2) \text{ \AA}$  und ein Volumen von  $755.99(5) \text{ \AA}^3$ . Die berechnete Dichte von **7** bei 100K beträgt  $1.732 \text{ g/cm}^3$ .

Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, besitzt das Molekül eine Spiegelebene senkrecht zur Achse C1, C2, F1, N3 und C3. Die asymmetrische Einheit ist somit kleiner als die dargestellte Moleküleinheit. Für alle Atome die nicht zu der asymmetrischen Einheit gehören gilt  $i = 0.5-x, y, z$ . Der Tetrazolatring sowie das Guanidinium sind nahezu planar aber liegen nicht in einer gemeinsamen Ebene. Der maximale Torsionswinkel des Tetrazolatrings beträgt  $179.388^\circ$ . Diese Winkel werden in der Größenordnung bei allen Tetrazolaten gefunden. Die Summe der

C–N–C-Winkel im Guanidiniumkation betragen mit  $359.97^\circ$  nahezu die für planare Strukturen erwarteten  $360^\circ$ .



**Abbildung 21:** Ortep-Plot von Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat. Es gilt:  $i = 0.5-x, y, z$ . Alle Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die Bindungslängen im Kation zwischen den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen betragen  $1.314(4) \text{ \AA}$  (C3–N4) und  $1.324 \text{ \AA}$  (C3–N4). Aufgrund der Delokalisierung der  $\pi$ -Bindung im Guanidin auf alle drei Bindungen sind die Bindungslängen nahezu gleich. Es handelt sich um eine Bindungslänge zwischen einer typischen C–N-Einfachbindung ( $1.47 \text{ \AA}$ ) und C–N-Doppelbindung ( $1.22 \text{ \AA}$ ) wie sie bereits für die Tetrazolate gefunden wurde.<sup>63</sup>

Im Tetrazolat sind die Bindungsverhältnisse im Ring vergleichbar mit dem zuvor bereits diskutierten Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat. Die C–N-Bindungslänge beträgt  $1.323(3) \text{ \AA}$ , die N1–N2-Bindungslänge  $1.342(3) \text{ \AA}$  und die N2–N2 $_i$ -Bindungslänge  $1.314(4) \text{ \AA}$ . Die Bindungslänge des Ringkohlenstoffatoms zum Kohlenstoffatom der CF<sub>3</sub>-Gruppe beträgt  $1.479(4) \text{ \AA}$  und ist somit kürzer als eine typische CC-Einfachbindung ( $1.54 \text{ \AA}$ ) jedoch in etwa vergleichbar mit der Bindungslänge in **4** ( $1.485(3) \text{ \AA}$ ).<sup>63</sup> Die CF-Bindungslängen betragen  $1.316(4) \text{ \AA}$  und  $1.318(3) \text{ \AA}$ .

Es sind drei Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur vom Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat vorhanden. Die stärkste Bindung geht vom N4-Stickstoffatom als Donor über das Wasserstoffatom H4A zum Akzeptor N2( $x, y+1/2, z-1/2$ ). Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt  $2.985 \text{ \AA}$  bei einem Winkel von  $161.85^\circ$ . Die beiden anderen Wasserstoffbrückenbindungen bestehen zwischen N3–H3 $\cdots$ N1( $-x, -y+1/2, z-1/2$ ) ( $3.268 \text{ \AA}$ ,  $144.01^\circ$ ) und N5–H5B $\cdots$ N13( $-x, -y+1/2, z-1/2$ ) ( $3.018 \text{ \AA}$ ,  $159.15^\circ$ ).

### 2.2.4.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Guanidinium-5-pentafluorethyl-tetrazolat

Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat kristallisiert wie Verbindung 7 in der orthorhombischen Raumgruppe  $Ama2$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle aus. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $920.91(6) \text{ \AA}^3$  und die berechnete Dichte beträgt  $1.783 \text{ g/cm}^3$ . Betrachtet man die Abmessungen der Zelle, so sieht man eine im Vergleich zum Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat leicht verlängerte c-Achse ( $4.8221(2) \text{ \AA}$ ) und eine stark verlängerte b-Achse ( $21.9935(6) \text{ \AA}$ ). Die a-Achse besitzt in etwa die Länge wie sie in Verbindung 7 gefunden wurde ( $8.6833(4) \text{ \AA}$ ). In Abbildung 22 ist die molekulare Einheit von Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat als Ortep Grafik abgebildet.

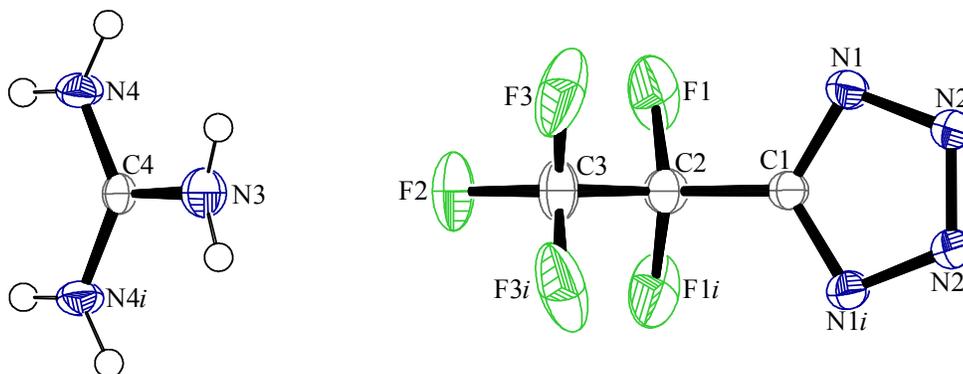


Abbildung 22: Ortep Darstellung der molekularen Einheit von Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat. Es gilt  $i = 0.5 - x, y, z$ . Alle Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die molekulare Einheit des Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolats weist eine Spiegelebene auf, die senkrecht zur Achse C1, C2, C3, F2, N3 und C4 liegt. Für alle Atome mit dem Index  $i$  in Abbildung 22 gilt  $i = 0.5 - x, y, z$ . Das Guanidinium ist wie der Tetrazolatriang planar. Die Summe aller N–C–N-Winkel im Kation betragen  $359.95^\circ$ . Der maximale Torsionswinkel im Tetrazolatriang beträgt  $179.58^\circ$ .

Im Tetrazolatriang werden N–N-Bindungslängen von  $1.342(3) \text{ \AA}$  (N1–N2) und  $1.312(4) \text{ \AA}$  (N2–N2i) gefunden. Wieder ist die N2–N2i-Bindung kürzer als die N1–N2-Bindung. Die C–N-Bindungslänge beträgt  $1.323(3) \text{ \AA}$ . Alle CC und CF-Bindungslängen sind im Rahmen der bereits diskutierten 5-Pentafluorethyltetrazolate.

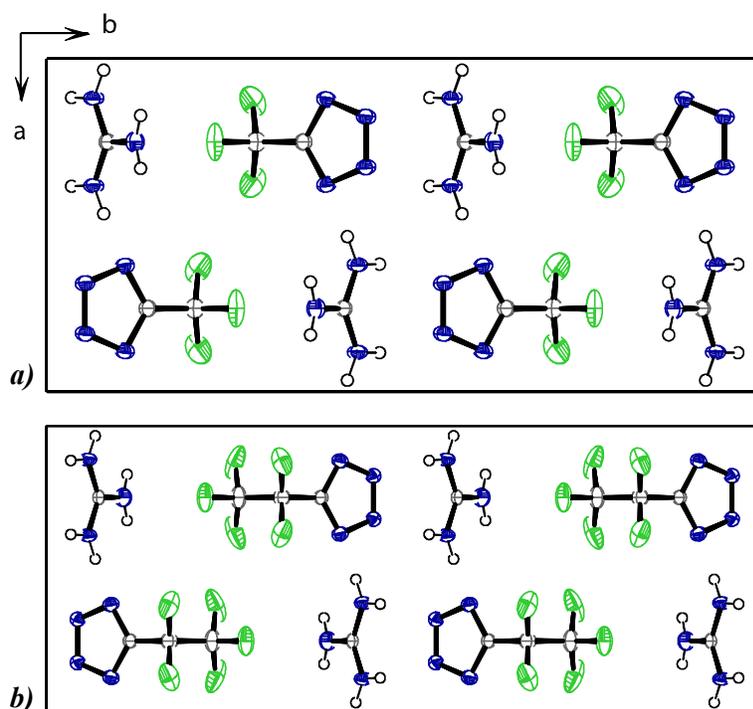
Das annähernd planare Kation besitzt C–N-Bindungslängen von  $1.335(4) \text{ \AA}$  (C4–N3) und  $1.317(3) \text{ \AA}$  (C4–N4). Auch hier ist die Delokalisierung der positiven Ladung aufgrund der nur gering unterschiedlichen CN-Bindungslängen im Kation zu sehen. Wasserstoffbrückenbindungen

sind ebenfalls im Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat zu finden. Die wichtigsten Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 9 aufgelistet.

**Tabelle 9: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen im Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat.**

D-H	a(D-H) Å	d(H···A) Å	$\angle$ (D-H···A) °	d(D···A) Å	A
N3-H3a	0.800	2.590	147.47	3.293	N1 [-x,-y+1,z]
N4-H4a	0.851	2.266	157.62	3.070	N1 [-x,-y+1,z]
N4-H4b	0.806	2.213	164.18	2.997	N2 [x,y,z+1]

Interessant ist ein Vergleich der Strukturen von **7** und **8**. Beide Verbindungen besitzen die gleiche Raumgruppe sowie die gleiche Anzahl an molekularen Einheiten in der Elementarzelle. Betrachtet man die räumliche Ausrichtung der Moleküle in der Elementarzelle entlang der c-Achse, wird ein ähnlicher Aufbau der Strukturen sichtbar (Abbildung 23).

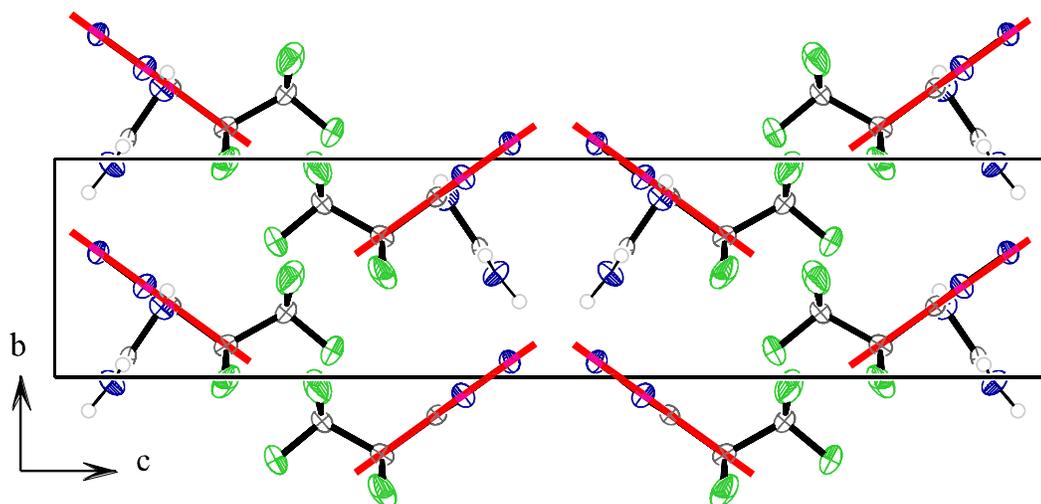


**Abbildung 23: Elementarzelle von a) Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat und b) Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat mit Blickrichtung entlang der c-Achse.**

Wenn man nun die Abmessungen der Elementarzelle betrachtet, sollte in b-Richtung eine starke Verlängerung aufgrund der längeren CF-Ketten stattfinden. So steigt die Länge der b-Achse von 18.8199(4) Å auf 21.9935(6) Å. Da die Tetrazolringe sowie die CF-Ketten nicht exakt in der Ebene liegen, haben diese, wie später gezeigt, auch Einfluss auf die c-Achse.

Die a-Achse dagegen sollte keine bzw. kaum Veränderungen zeigen. Diese Achse wird ausschließlich durch die Breite der Tetrazolatringe, der CF-Ketten sowie der Guanidiniumkationen beeinflusst. Durch die zusätzliche CF<sub>2</sub>-Gruppe wird die Breite jedoch nicht verändert. Hier liegt der Unterschied der Achsabmessungen von **7** und **8** gerade mal bei 0.003 Å.

Die c-Achse und die b-Achse sind im Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat aufgrund des C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-Restes verlängert. Die Dimension der c-Achse steigt von 4.6245(2) Å auf 4.8221(2) Å an. Dreht man die Elementarzelle von Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat um die b-Achse, so dass die a-Achse nach hinten zeigt, erkennt man wie der fluorierte Rest aus den Ebenen, welche von den Tetrazolringen gebildet werden, herausragt (Abbildung 24). Die Tetrazolringe bzw. die gebildeten Ebenen liegen genau parallel zur a-Achse und somit senkrecht auf der b- und c-Achse. Der abgeknickte Rest nimmt somit Einfluss auf die b- und c-Achse und verlängert diese geringfügig.



*Abbildung 24: Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat in Richtung der a-Achse. Sichtbar ist der abgeknickte CF<sub>3</sub>-Rest der aus Ebenen, welche von den Tetrazolringen gebildet werden (rot hervorgehoben), herausragt.*

Man kann zusammenfassend feststellen, dass sich die Strukturen von **7** und **8** nur geringfügig unterscheiden. Nur die längere CF-Kette sorgt bei **8** für eine Vergrößerung der Elementarzellabmessungen entlang der b- und c-Achse. Ein Unterschied in der Anordnung in der Elementarzelle ist nicht zu erkennen.

### 2.2.4.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat

Aus einer Lösung von Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat in Isopropanol kann durch langsames verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **9** erhalten werden. Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle aus. Die Abmessungen der Elementarzelle sind  $a = 10.0223(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.0252(3) \text{ \AA}$  und  $c = 23.3167(8) \text{ \AA}$ . Das Volumen beträgt  $2109.1(1) \text{ \AA}^3$ . Die berechnete Dichte bei 100 K von **9** ist  $1.872 \text{ g/cm}^3$ . Die molekulare Einheit ist in Abbildung 25 als Ortep Grafik dargestellt. Wie in allen in dieser Arbeit vorgestellten Kristallstrukturen sind alle Nichtwasserstoffatome Anisotrop verfeinert worden.

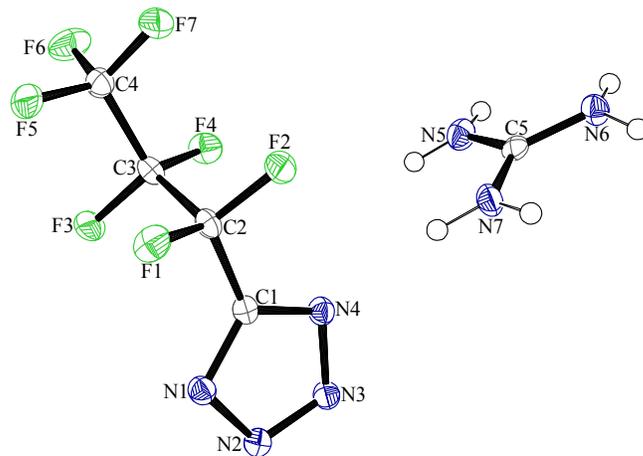


Abbildung 25: Ortep Darstellung der molekularen Einheit von Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat.

Die C-N-Bindungslängen im Tetrazolatring betragen  $1.336(2) \text{ \AA}$  (C1-N1) und  $1.332(2) \text{ \AA}$  (C1-N4). Die N-N-Bindungslängen betragen  $1.351(2) \text{ \AA}$  (N1-N2),  $1.349(2) \text{ \AA}$  (N3-N4) und  $1.321(2) \text{ \AA}$  (N2-N3). Wie bei allen bereits diskutierten Strukturen ist die Bindung zwischen den beiden N2-Positionen im Ring kürzer. Die CC- und CF-Bindungslängen in der Perfluoralkylkette sind vergleichbar mit denen des Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolats.

Die CN-Bindungslängen des Kations liegen zwischen  $1.320(2) \text{ \AA}$  und  $1.334(2) \text{ \AA}$ . Diese liegen im Bereich zwischen einer CN-Einfach und CN-Doppelbindung. Die N-C-N-Winkel sind nahezu identisch und liegen zwischen  $120.6(1)^\circ$  und  $119.2(1)^\circ$ . Zu erwarten wäre ein Winkel von  $120^\circ$ . Die Summe aller N-C-N-Winkel ist  $359.98^\circ$ . Als Vergleich kann das Di(guanidinium)-5,5'-azetatetrazolat hergenommen werden. Die Summe aller N-C-N-Winkel beträgt  $359.95^\circ$ . Die

einzelnen NCN-Winkel liegen im Bereich von 119.6° bis 120.4°. Die Bindungslängen sind mit Werten von 1.321 Å, 1.324 Å und 1.331 Å vergleichbar mit der hier vorgestellten Verbindung.<sup>74</sup>

Diverse Wasserstoffbrückenbindungen befinden sich zwischen den Stickstoffatomen des Guanidiniumkations und den Stickstoffatomen des 5-Heptafluorpropyltetrazolats. Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 10 aufgelistet.

**Tabelle 10: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen im Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat.**

D-H	a(D-H) Å	d(H...A) Å	∠(D-H...A)°	d(D...A) Å	A
N6-H6B	0.880	2.087	172.02	2.961	N2 [x-½,-y+½,-z]
N7-H7B	0.883	2.167	171.05	3.042	N4
N7-H7B	0.866	2.223	165.40	3.068	N3 [x-½,-y+½,-z]
N6-H6A	0.870	2.333	152.72	3.132	N1 [x,y+1,z]
N5-H5B	0.837	2.427	151.20	3.186	1 [x,y+1,z]

#### 2.2.4.4 NMR-Spektroskopie von den Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten

Die Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate wurden mittels <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Alle Messungen der 5-Perfluoralkyltetrazolate wurden mit *d*<sub>6</sub> DMSO als Lösungsmittel durchgeführt. Zur genauen Zuordnung der Signale in den <sup>13</sup>C und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren wurden selektiv <sup>19</sup>F entkoppelte <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen.

Im <sup>1</sup>H-NMR sieht man in allen Spektren der Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate ein Singulett. Dieses liegt im Fall von **7** bei 7.01 ppm, im Fall von **8** bei 6.97 ppm und im Fall von **9** bei 7.06 ppm. Wie zu erwarten ist nimmt das Anion nahezu keinen Einfluss auf die Verschiebung der Protonen des Guanidiniumkations. Es wird auch deutlich, dass die positive Ladung über alle drei CN-Bindungen gleichmäßig verteilt ist. Eine ähnliche Verschiebung des Wasserstoffsignals des Guanidiniumkations findet man auch im Guanidinium-5-nitrotetrazolat mit einer Verschiebung von 6.89 ppm mit Tetramethylsilan als Referenz ( $\delta = 0$  ppm).<sup>70</sup>

Im <sup>1</sup>H-NMR entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum findet man das zusätzliche Signal des Guanidiniumkations bei 158.5 ppm (**7**), bei 158.6 ppm (**8**) und bei 158.6 ppm (**9**). Dieser Wert liegt für das Guanidinium-5-nitrotetrazolat bei 158.4 ppm und ist somit nahezu identisch.<sup>70</sup> Auch bei zum Beispiel 5-Aminotetrazolat, in dem der Ring deutlich elektronenreicher ist und somit eher eine Wechselwirkung mit dem Kation eingehen kann, wird ebenfalls ein Wert von 158.4 ppm für das Guanidiniumkation gefunden.<sup>75</sup>

Die Signale der Kohlenstoffatome des Anions im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind mit denen der zuvor diskutierten Ammoniumtetrazolate vergleichbar. So findet man für das Ringkohlenstoffatom Werte von 154.0 ppm (**7**) und 152.8 ppm (**8,9**). Im Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat ist das Signal des Kohlenstoffatoms im Ring zu einem Quartett aufgespalten mit einer Kopplungskonstante von 33.8 Hz. Ein zweites Quartett mit  $^1J_{CF} = 267.5$  Hz wird bei 123.1 ppm für das Kohlenstoffatom der  $\text{CF}_3$ -Gruppe gefunden. Bei **8** und **9** werden aufgrund der  $^2J_{CF}$  Kopplung zu der benachbarten  $\text{CF}_2$ -Gruppen mit Kopplungskonstanten von 25.4 Hz und 25.8 Hz gefunden.

Das Signal des Kohlenstoffatoms der  $\text{CF}_3$ -Gruppe im Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat befindet sich als Quartett von Tripletts bei 119.4 ppm ( $^1J_{CF} = 285.4$  Hz,  $^2J_{CF} = 38.2$  Hz). Die  $\text{CF}_2$ -Gruppe bildet ein Tripletts von Quartetts bei 111.7 ppm ( $^1J_{CF} = 249.1$  Hz,  $^2J_{CF} = 39.1$  Hz).

Die Signale der Kohlenstoffatome in **9** ist in Tabelle 11 aufgelistet. Die genaue Zuordnung der Signale wurde, wie bereits vorher bei **3** und **6**, über die selektiv  $^{19}\text{F}$  entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren durchgeführt.

**Tabelle 11: Übersicht über die Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR in ppm von Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat in  $d_6$  DMSO mit Angabe der CF-Kopplungskonstanten.**

Kohlenstoffatom	Signalverschiebung	$^1J_{CF}$ -Kopplung	$^2J_{CF}$ -Kopplung
$\text{C}_{\text{Ring}}$	152.8 ppm	-	25.8 Hz (Tripletts)
$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	114.2 ppm	251.0 Hz (Tripletts)	30.8 Hz (Tripletts)
$\text{CF}_2\text{CF}_3$	109.0 ppm	264.7 Hz (Tripletts)	37.0 Hz (Sextett)
$\text{CF}_3$	118.2 ppm	287.3 Hz (Quartett)	34.2 Hz (Tripletts)

Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat besitzt im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -60.1 ppm. **8** besitzt ein Tripletts bei -83.7 ppm ( $\text{CF}_3$ -Gruppe) und ein Quartett bei -110.4 ppm ( $\text{CF}_2$ -Gruppe). Die  $^3J_{FF}$ -Kopplungskonstante beträgt 2.8 Hz und ist im Bereich von Pentafluorethylresten wie sie auch zum Beispiel in (Pentafluorethyl)imidazol oder in einem (Pentafluorethyl)-1,2,3-oxadiazol gefunden werden.<sup>76,77</sup> Die Signale des Heptafluorpropyltetrazolat befinden sich bei -80.6 ppm (Tripletts,  $^3J_{FF} = 9.54$  Hz), -109.2 ppm (Multipletts) und -127.2 ppm (Multipletts). Diese entsprechen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe, der  $\text{CF}_2$ -Gruppe benachbart zum Ring sowie der mittleren  $\text{CF}_2$ -Gruppe.

Im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum werden drei unterschiedliche Signale gefunden. Das Guanidinium besitzt die Verschiebung der Stickstoffatome im Bereich von -305.6 ppm (**7**) und -306.6 ppm (**9**). Die Ringstickstoffatome der N1-Position zeigen Verschiebungen im Bereich von -58.7 ppm (**9**) über -59.3 ppm (**8**) bis hin zu -60.2 ppm (**7**), wobei die Signale mit sinkendem Fluorgehalt der Moleküle zu hohem Feld verschoben werden. Bei der N2-Position ist kein Trend zu erkennen.

Hier besitzt Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat ein Signal bei 12.9 ppm, Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat bei 12.2 ppm und Guanidinium 5-heptafluorpropyltetrazolat bei 12.5 ppm.

#### **2.2.4.5 Physikalisch - chemische Eigenschaften von den Guanidinium-5-perfluoralkyl-tetrazolaten**

Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat, Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat und Guanidinium 5-heptafluorpropyltetrazolat sind farblose Verbindungen, welche sich über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur an Luft lagern lassen. Sie zeigen keinerlei Hygroskopie. Lösen kann man die Verbindungen gut in Wasser, Ethanol, Methanol, Isopropanol und Ethylacetat sowie Acetonitril.

Die thermische Stabilität wurde mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie bestimmt. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmessgerät überprüft. Substanz **7** schmilzt bei einer Temperatur von 154 °C und zersetzt sich bei 260 °C. Für Verbindung **8** wurden niedrigere Schmelz- und Zersetzungstemperaturen gefunden (m.p. 145 °C, d.p. 245 °C). **9** besitzt einen Schmelzpunkt bei 142 °C und zersetzt sich bei einer Temperatur von 225 °C.

Im Vergleich zu den Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate sinken die Schmelzpunkte der Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate deutlich ab. Die Differenz zu den korrespondierenden Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolaten liegt zwischen 19 °C und 32 °C. Die Zersetzungspunkte liegen alle jenseits der 200 °C was eine gute Voraussetzung für eine Anwendung als IR-Täuschkörper darstellt.

Alle Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate die in dieser Arbeit vorgestellt werden zeigen keine Sensitivitäten Reaktion gegenüber Schlag. Verbindung **7** ist mit einer Reibeempfindlichkeit von > 96 N das empfindlichste vorgestellte Guanidiniumsalz. Substanzen **8** und **9** sind mit einer Reibeempfindlichkeit von > 240 N deutlich weniger Empfindlich. Die Reibe- und Schlagempfindlichkeiten sowie die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

*Tabelle 12: Übersicht über die Reibe- und Schlagempfindlichkeiten sowie über die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen der Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate.*

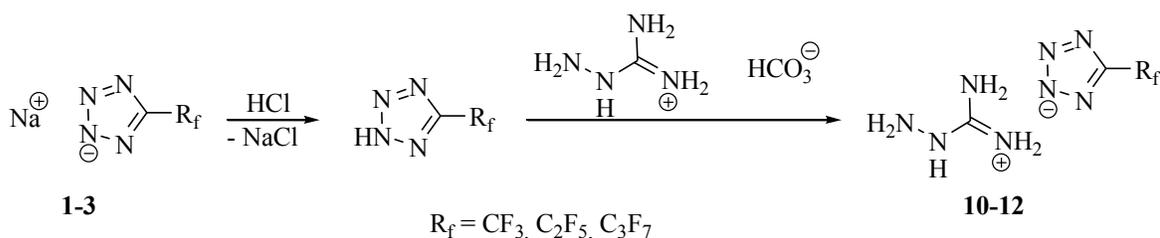
	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Reibeempfindlichkeit [N]	> 96	> 240	> 240
Schlagempfindlichkeit [J]	> 100	> 100	> 100
Zersetzungspunkt [°C]	260	245	225
Schmelzpunkt [°C]	154	139	142

## 2.3 Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate (10-12)

Da die Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate bisher in der Literatur nicht bekannt sind, existiert auch keine Analytik der Substanzen. Hier werden neben zwei Reaktionswegen zur Darstellung der Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate auch die Charakterisierung mit gängigen Analytikmethoden vorgestellt.

### 2.3.1 Darstellung von Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat

Zur Synthese von Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat (**10**), Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (**11**) und Aminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat (**12**) geht man wie bei den vorherigen Reaktionen vom korrespondierenden Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat als Startmaterial aus. Das Natriumsalz wird im ersten Reaktionsschritt mit einer wässrigen HCl Lösung neutralisiert und das entstehende Tetrazol durch Extraktion mit Diethylether isoliert. Im zweiten Reaktionsschritt wird Aminoguanidinium Hydrogencarbonat im Überschuss hinzugegeben. Die Bildung von CO<sub>2</sub>, welches als Gas aus der Reaktion entweicht, sorgt für eine schnelle Reaktion bei Raumtemperatur. Nach drei Stunden wird das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Zur Entfernung des überschüssigen Aminoguanidinium Hydrogencarbonat wird der getrocknete Rückstand in Acetonitril aufgenommen und das unlösliche Edukt abfiltriert. Das Produkt wird als farbloser Feststoff durch Entfernen des Acetonitrils erhalten. In Schema 10 ist die Synthese über das korrespondierende Tetrazol gezeigt.

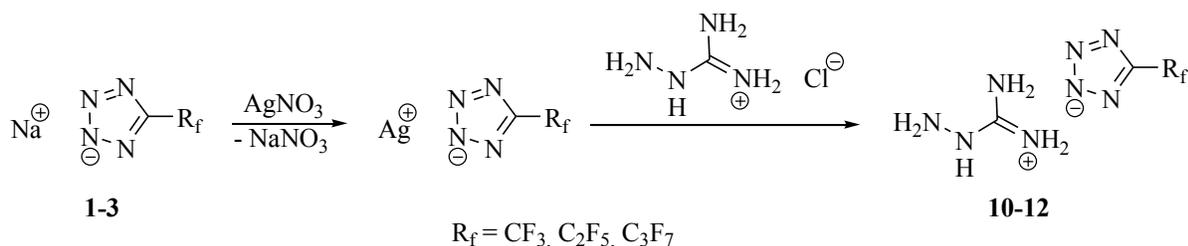


*Schema 10: Synthese von den Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten über das korrespondierende Tetrazol mit Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat als Startmaterial.*

Eine weitere Synthesemöglichkeit ist die Reaktion von Natriumtetrazolat mit Silbernitrat zum Silbertetrazolat und anschließender Reaktion mit Aminoguanidin Hydrochlorid. Im ersten Schritt werden das Natriumtetrazolat und das Silbernitrat jeweils in Wasser gelöst und die Lösungen vereinigt. Das Silbertetrazolat fällt spontan als weißer Feststoff aus. Zur vollständigen Fällung

wird ein Überschuss Silbernitrat eingesetzt. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Silbertetrazolat wird in einer Wasser/Methanol Mischung aufgenommen und mit Aminoguanidin Hydrochlorid versetzt. In der Suspension bilden sich das schwerlösliche Silberchlorid sowie das Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat, welches in Lösung geht. Das gebildete Silberchlorid kann abfiltriert werden und das Produkt durch Entfernen des Lösungsmittel unter reduziertem Druck als farbloser Feststoff isoliert werden.

Reaktionen mit Aminoguanidinium als Kation in Kombination mit Silbersalzen erweisen sich als sehr problematisch. Analog zur Bildung des Silberspiegels von Silbersalzen mit Hydrazin reagieren die Hydrazineinheiten vom Aminoguanidin sowie auch vom Di- und Triaminoguanidin mit den Silberkationen. Eine schnelle Aufarbeitung der Reaktion und der Ausschluss von Licht sind Grundvoraussetzung für die in Schema 11 beschriebene Reaktion.<sup>63</sup>



*Schema 11: Synthese von Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten über das korrespondierende Silbertetrazolat mit Aminoguanidin Hydrochlorid.*

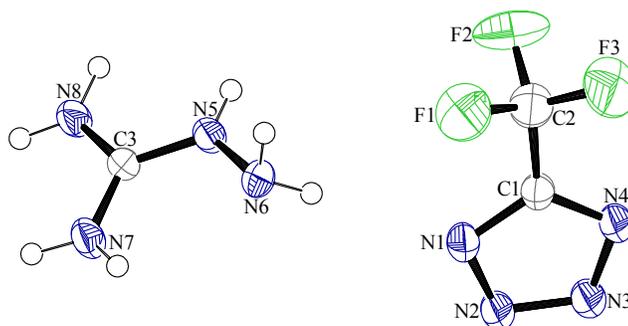
### 2.3.2 Analytische Daten der Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate

Von den Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten wurden neben den üblichen NMR-Spektren ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$  und  $^{15}N$ ) auch temperaturabhängige NMR-Spektren aufgenommen. Darüber hinaus wurden Untersuchungen mittels DSC, IR- und Ramanspektroskopie, Elementaranalyse sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

#### 2.3.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat

Es konnten aus einer Lösung von **10** in Ethylacetat für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Es befinden sich in der  $872.95(8) \text{ \AA}^3$  großen Zelle vier

Formeleinheiten, welche in Abbildung 26 als Ortep Grafik dargestellt sind. Die berechnete Dichte bei 100 K beträgt  $1.614 \text{ g/cm}^3$ . Die Zelle besitzt Abmessungen von  $a = 4.6563(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.3876(6) \text{ \AA}$  und  $c = 15.1828(7) \text{ \AA}$ . Die Winkel betragen wie in allen monoklinen Raumgruppen je  $90^\circ$ .



**Abbildung 26: Molekulare Einheit von Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat als Ortep Darstellung. Die Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.**

Die N-N-Bindungslängen liegen im Tetrazolatring zwischen  $1.344(2) \text{ \AA}$  (N1-N2) und  $1.345(2) \text{ \AA}$  (N2-N3). Die NN-Bindungslängen zwischen den N2- und N3-Atomen sind kürzer als die zwischen den N1- und N2- bzw. N3- und N4-Atomen. Die CN-Bindungslängen betragen  $1.326(2) \text{ \AA}$  und  $1.327(2) \text{ \AA}$ . Da sich die Bindungen zwischen dem Kohlenstoffatom und den benachbarten Stickstoffatomen im Tetrazolatring nur gering unterscheiden ist die Delokalisierung der Doppelbindung eindeutig zu erkennen. Der Abstand beider Kohlenstoffatome beträgt  $1.478(2) \text{ \AA}$ . Dieser Wert ist leicht unter einer typischen CC-Einfachbindung von  $1.54 \text{ \AA}$ .<sup>63</sup> Grund hierfür ist der elektronenziehende Effekt der Fluoratome an einem der beiden Kohlenstoffatome. Auch ist bekannt, dass der Bindungsabstand von einem  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom zu einem  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom verkürzt ist.<sup>78</sup> Ähnlich verkürzte Bindungslängen können auch in anderen Molekülen gefunden werden die benachbart zur  $CF_3$ -Gruppe ein aromatisches System besitzen. So misst die CC-Bindung im 4-(Trifluormethyl)benzonnitrile zwischen dem aromatischen System und der  $CF_3$ -Gruppe  $1.505 \text{ \AA}$ .<sup>79</sup> Die CF-Bindungslängen weisen Werte von  $1.320(2) \text{ \AA}$  bis  $1.332(2) \text{ \AA}$  auf. Diese sind vergleichbar mit denen bereits beim Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat gefundenen Werten.

Das nahezu planare Aminoguanidinium besitzt N–C–N-Winkel von  $119.95^\circ$ ,  $120.47^\circ$  und  $119.57^\circ$ . Die Summe der drei Winkel beträgt  $359.99^\circ$ . Die  $sp^3$ -Aminogruppe ist mit einem Torsionswinkel von  $173.3^\circ$  (N7, C3, N5, N6) etwas abgewinkelt. Die Wasserstoffatome liegen mit Ausnahme der Wasserstoffatome an der  $sp^3$ -hybridisierten Aminogruppe in der Ebene des Aminoguanidiniums. Die Wasserstoffatome der Aminogruppe ragen so aus der Ebene heraus,

dass das freie Elektronenpaar des  $sp^3$ -hybridisierten Stickstoffatoms N6 auf das Wasserstoffatom des benachbarten N7-Stickstoffatoms gerichtet ist. Der Bindungsabstand dieser beiden Stickstoffatome beträgt 2.676(2) Å. Der Winkel N7–H7A··N6 beträgt 101.8(1)°. Es handelt sich hier um eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung nach G. A. Jeffrey et al.<sup>80</sup> Diese Wechselwirkung hat, wie später gezeigt wird, Einfluss auf das  $^1\text{H}$ -NMR als auch auf das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum.

Die CN-Bindungslängen im Aminoguanidiniumkation betragen 1.324(2) Å (C3-N5), 1.318(2) Å (C3-N7) und 1.325(2) Å (C3-N8). Die NN-Bindungslänge beträgt 1.409(2) Å. Als Vergleich, im Aminoguanidiniumnitroformat werden CN-Bindungslängen zwischen 1.319 Å und 1.328 Å gefunden. Die NN-Bindungslänge beträgt 1.405 Å.<sup>81</sup> Die für das Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat gefundenen Bindungslängen liegen somit im erwarteten Bereich.

In der Struktur werden mehrere Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stickstoffatomen des Kations als Donor und den Stickstoffatomen des Anions als Akzeptor ausgebildet. Eine besondere Wasserstoffbrückenbindung ist die oben bereits erwähnte intramolekulare Wechselwirkung zwischen den N7- und N6-Stickstoffatomen. Eine Auflistung ausgewählter Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 13 aufgeführt.

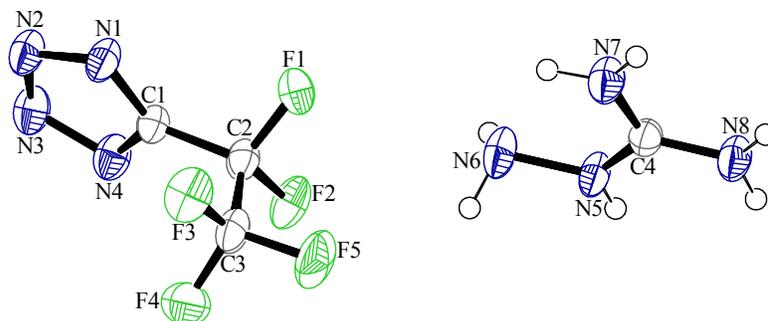
**Tabelle 13: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindung von Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat.**

D–H	a(D–H) Å	d(H··A) Å	$\angle(\text{D–H}\cdots\text{A})^\circ$	d(D··A) Å	A
N5–H5A	0.798	2.110	169.35	2.898	N3 [-x, y-0.5, -z+0.5]
N8–H8A	0.931	2.123	161.50	3.020	N4 [-x, y-0.5, -z+0.5]
N8–H8B	0.855	2.285	149.66	3.054	N2 [-x, -y+1, -z]
N6–H6B	0.826	2.279	158.02	3.061	N1
N7–H7A	0.853	2.321	147.82	3.076	N6 [-x+1, -y+1, -z]
N8–H8B	0.855	2.620	115.03	3.081	F2 [x-1, -y+0.5, z-½]

### 2.3.2.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat

Einkristalle konnten aus einer Ethylacetatlösung von Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat durch langsames verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur gewonnen werden. Substanz **11** kristallisiert mit acht Formeleinheiten in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Die Abmessungen der Elementarzelle sind  $a = 11.9518(5)$  Å,  $b = 10.4019(5)$  Å und

$c = 15.7656(5)$  Å. Das Zellvolumen beträgt  $1945.6(1)$  Å<sup>3</sup> und die berechnete Dichte  $1.7902(1)$  g/cm<sup>3</sup> bei 200 K. Die Formeleinheit ist in Abbildung 27 abgebildet.



**Abbildung 27: Molekulare Einheit von Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat als Ortep Darstellung.**

Die Bindungssituation im 5-Pentafluorethyltetrazolat ist vergleichbar mit den zuvor bereits diskutierten Ammonium- und Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat. Die CN-Bindungslängen im Tetrazolatring liegen bei  $1.326(2)$  Å und die NN-Bindungslängen bei  $1.343(2)$  Å,  $1.348(2)$  und  $1.306(2)$  Å. Die kürzeste NN-Bindung wird zwischen den Stickstoffatomen der N2-Position gemessen. Der Perfluoralkylrest besitzt keine außergewöhnlichen Bindungssituationen.

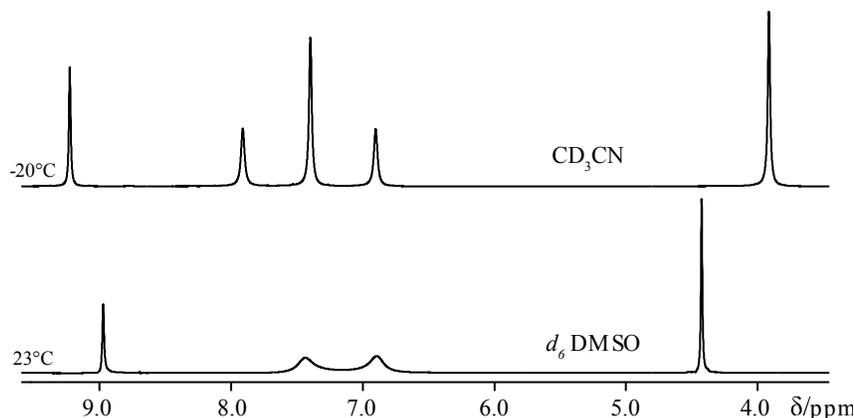
Im Kation betragen die Bindungslängen vom Kohlenstoffatom zu den sp<sup>2</sup>-hybridisierten Stickstoffatomen  $1.321(2)$  Å,  $1.315(2)$  Å und  $1.326(2)$  Å. Aufgrund der ähnlichen Bindungslängen ist davon auszugehen, dass die positive Ladung auf alle drei Stickstoffatome gleichmäßig verteilt ist. Der Bindungsabstand vom N5- zum N6-Atom beträgt  $1.402(2)$  Å. Diese Werte liegen alle im Bereich von bekannten Aminoguanidiniumtetrazolaten.<sup>82</sup> Hier sind zum Beispiel im bis(Aminoguanidinium)-5,5'-azotetrazolat Monohydrat die CN-Bindungslängen zwischen  $1.312$  Å und  $1.341$  Å und die NN-Bindungslänge bei  $1.414$  Å.

Auch im Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat findet man die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Stickstoffatom der sp<sup>3</sup>-Aminogruppe und einem der beiden NH<sub>2</sub>-Gruppen des Guanidingrundgerüsts. Der Abstand zwischen dem N6-Atom als Akzeptor und dem N7-Atom als Donor ist  $2.618(3)$  Å. Der Winkel N7–H7A⋯N6 beträgt  $111.4(2)^\circ$ . Die Bindungslänge zum Wasserstoffatom beträgt  $0.89(2)$  Å. Eine weitere Wechselwirkung findet man zwischen den Atomen N7 über das H7B-Atom zum N4Atom einer benachbarten Formeleinheit ( $x, -y+2, z-\frac{1}{2}$ ). Der Donor Akzeptor-Abstand beträgt  $2.909$  Å bei einem N7–H7B⋯N4 Winkel von  $162.56^\circ$ . Auch das einfach protonierte Stickstoffatom des Guanidiniums bildet eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Der Abstand zum Akzeptor (N2) ist  $2.921$  Å. Der Winkel beträgt  $170.56^\circ$ .

### 2.3.2.3 NMR-Spektroskopie von Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat

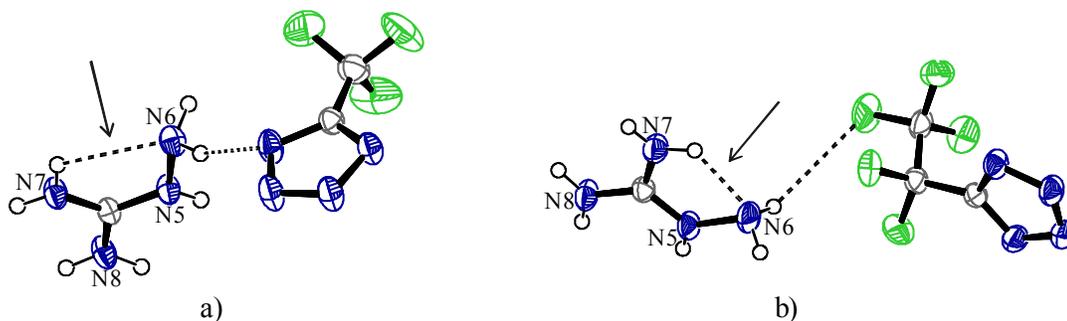
Die Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate wurden mittels Multikern NMR-Spektroskopie untersucht und charakterisiert. Neben  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^{14/15}\text{N}$ -NMR und  $^{19}\text{F}$ -NMR wurden temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren in  $d_6$  DMSO und  $\text{CD}_3\text{CN}$  aufgenommen. Der gemessene Temperaturbereich reicht beim  $d_6$  DMSO von 23 °C bis 80 °C und beim  $\text{CD}_3\text{CN}$  von -20 °C bis 50 °C.

Bei der Betrachtung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur wurden entgegen der Erwartungen nicht drei sondern vier ( $d_6$  DMSO) bzw. fünf ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) unterscheidbare Signale gefunden (Abbildung 28). Bei ca. 9 ppm liegen die Signale der NH-Gruppe und bei 4 ppm die Signale der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten  $\text{NH}_2$ -Gruppe. In der Mitte liegen die Signale der zwei äquivalenten  $\text{NH}_2$ -Gruppen. Im  $d_6$  DMSO besteht eine Intensitätsverteilung der beiden mittleren Signale von 1 zu 1. Es handelt sich hier um je eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Im  $\text{CD}_3\text{CN}$  ist die Intensitätsverteilung der mittleren drei Signale bei 1 zu 2 zu 1. Hier liegt eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe in der Mitte und die äußeren Signale geben je ein Wasserstoffatom der anderen  $\text{NH}_2$ -Gruppe wieder. Ähnliche Spektren werden für alle drei untersuchten Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate gefunden.



**Abbildung 28:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat. Unten in  $d_6$  DMSO bei 23 °C und oben in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei -20 °C.

Diese Beobachtung hängt mit den intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 29) zusammen, welche in den Strukturen des Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat und Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat gefunden wurden. Diese intramolekulare Wechselwirkung ist nicht nur bei den Festkörpern zu beobachten, sondern auch in Lösung im  $^1\text{H}$ -NMR und auch wie später gezeigt im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum.

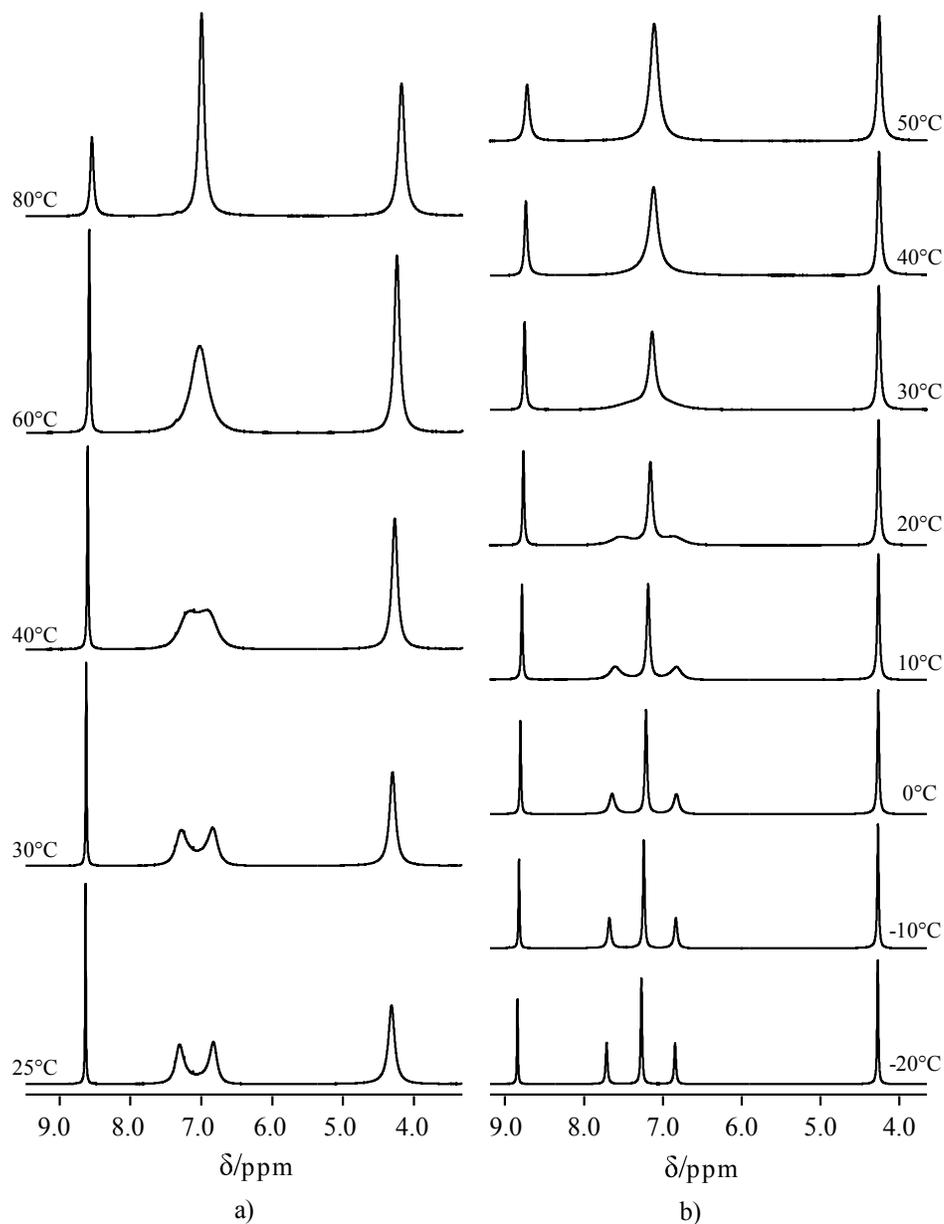


**Abbildung 29:** Intramolekulare Wechselwirkungen in a) Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat und b) Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat im kristallinen Zustand. Die Donor-Akzeptor-Abstände (N7-N6) sind in a) 2.676(2) Å und in b) 2.618(3) Å.

Durch die Wechselwirkung der Aminogruppe (N6) mit dem N7-Atom des Guanidingrundgerüsts sind die N7 und N8-Stickstoffatome nicht mehr chemisch äquivalent und zeigen somit je ein Signal im  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum. In  $\text{CD}_3\text{CN}$  kann weiterhin zwischen den beiden Wasserstoffatomen am N7-Atom unterschieden werden. In der Literatur ist im Fall von Aminoguanidinium keine solche Wechselwirkung in Lösung bei Raumtemperatur bekannt. In einem ähnlichen Molekül mit einer Guanidingrundstruktur trat dieser Effekt aber bereits auf. Es handelt sich hierbei um N-Methylcreatine.<sup>83</sup>

Erhöht man die Temperatur bis auf 80 °C ( $d_6$  DMSO) bzw. 50 °C ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ), dann findet man im  $^1\text{H}$  und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum nur noch insgesamt ein Signal für die  $\text{sp}^2$ -hybridisierten  $\text{NH}_2$ -Gruppen. Durch die erhöhte Temperatur wird die Rotation um die Achse zwischen dem Guanidiniumkohlenstoffatom und dem N5-Stickstoffatom als auch im Fall vom  $\text{CD}_3\text{CN}$  die Rotation zwischen dem Guanidiniumkohlenstoffatom und dem N7-Stickstoffatom angeregt und die Unterscheidbarkeit aufgehoben.

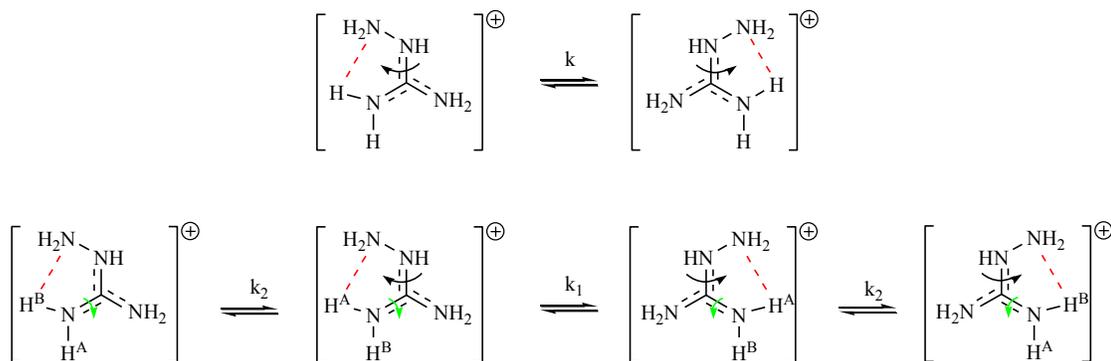
Wie in Abbildung 30 auf der rechten Seite zu sehen ist, kann der Punkt des Zusammenschmelzens der drei mittleren Signale im Fall von der  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung nur schlecht erkannt werden. Dieses wäre jedoch, wie später gezeigt, notwendig für eine exakte Berechnung der Rotationsbarriere. Es wurden trotzdem Rechnungen durchgeführt, um einen groben Richtwert zu erhalten.



**Abbildung 30:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat in a)  $d_6$  DMSO und b)  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Die Spektren in  $d_6$  DMSO wurden bei Temperaturen von 25 °C, 30 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C und die Spektren in  $\text{CD}_3\text{CN}$  wurden bei Temperaturen von -20 °C bis 50 °C in 10° Schritten abgebildet.

In  $d_6$  DMSO werden zwei Zustände des Moleküls angenommen, die durch eine Energiebarriere voneinander getrennt sind. Bei der Messung in  $\text{CD}_3\text{CN}$  ist die Situation komplexer. Hier können vier Zustände unterschieden werden. Zum Einen ist die Rotationsbarriere um die C–NH-Achse vorhanden und zum Zweiten eine zusätzliche Rotationsbarriere um die C–NH<sub>2</sub>-Achse der betroffenen NH<sub>2</sub>-Gruppe. Die Austauschraten  $k_1$  und

$k_2$  in der  $CD_3CN$ -Lösung können nicht unterschieden werden. Erhöht man nun die Temperatur in beiden Lösungen, so kommt es durch vermehrte Rotation zum Austausch dieser beiden Zustände mit der Austauschrate  $k$ , was zur Folge hat, dass die Signale mit steigender Temperatur immer weniger voneinander zu unterscheiden sind. Schema 12 zeigt die Rotation des Aminoguanidiniumkation mit der Austauschrate  $k$ .



**Schema 12: Rotationsbarriere des Aminoguanidiniumkations in den Verbindungen 10-12 mit der Austauschrate  $k$ . Oben im Fall vom  $d_6$  DMSO, unten im Fall vom  $CD_3CN$ .**

Bei steigender Temperatur verschmelzen die Signale schließlich bei einer Temperatur  $T_c$ , bei der definitionsgemäß kein Tal mehr zwischen beiden Signalen vorhanden ist. Die Austauschrate und die freie Energie die benötigt wird um die Rotation anzuregen kann berechnet werden. Gutowsky und Holm lösten die Holm Gleichung und erhielten folgende Formel, welche die Rotationskonstante bestimmt.<sup>84</sup>

$$k_c = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu \quad (7)$$

Dabei ist  $k_c$  die Austauschrate bei der Verschmelzungstemperatur  $T_c$  und  $\Delta\nu$  der Frequenzunterschied der beiden Signale bei  $T_c$ . Durch Einsetzen von  $k_c$  in die Eyring Gleichung kann nun der Unterschied in der freien Energie  $\Delta G_c^\ddagger$  für die Barriere zwischen den beiden Zuständen berechnet werden.<sup>85</sup> Nach Einsetzen aller Werte für numerische Konstanten gilt

$$\Delta G_c^\ddagger = 4.57 T_c \left[ 9.97 + \log_{10} \left( \frac{T_c}{\Delta\nu} \right) \right] \quad (8)$$

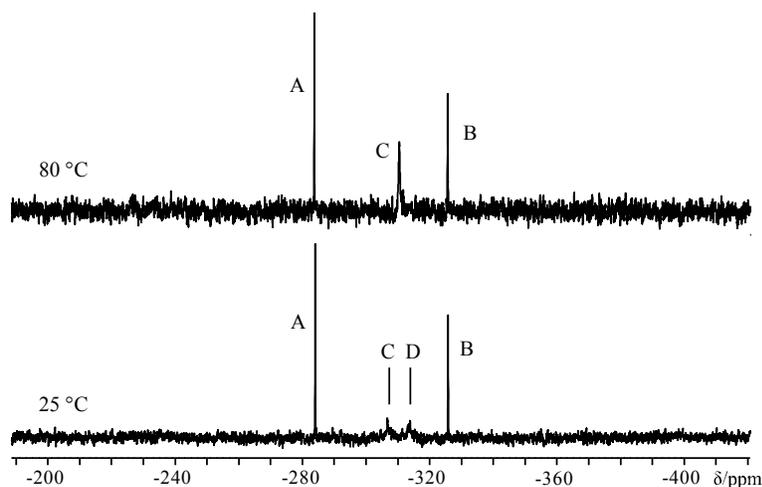
Die Differenz der chemischen Verschiebung  $\Delta\nu$  bei  $T_c$  wird extrapoliert über die Differenz der Verschiebungen bei niedrigen Temperaturen bei denen die Verschiebungsdifferenz sich nur noch unwesentlich ändert.

Der gemessene Temperaturbereich beim  $\text{CD}_3\text{CN}$  reichte von  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (bzw. 253 K bis 323 K) und beim  $d_6$  DMSO von  $23\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (bzw. 285 K bis 353 K). In Tabelle 14 sind die experimentell bestimmten Temperaturen  $T_c$ , die Frequenzunterschiede  $\Delta\nu$  sowie die berechneten Energien für die Rotationsbarriere vom Aminoguanidiniumkation in den vorgestellten 5-Perfluoralkyltetrazolaten aufgelistet.

**Tabelle 14: Übersicht über die experimentell bestimmten Rotationsbarrieren von den Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten in  $d_6$  DMSO und  $\text{CD}_3\text{CN}$ .**

Verbindung	$T_c$ [K]	$\Delta\nu$ [Hz]	$k_c$ [1/s]	$\Delta G_c^\ddagger$ [kJ/mol]
<b>10</b> ( $d_6$ DMSO)	307	187	415	14.3
<b>11</b> ( $d_6$ DMSO)	315	178	395	14.7
<b>12</b> ( $d_6$ DMSO)	303	179	397	14.1
<b>10</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	298	347	771	13.5
<b>11</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	298	342	760	13.5
<b>12</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	296	317	704	13.4

Wie oben bereits erwähnt kann die Rotationsbarriere auch in den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren der Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate erkannt werden. Als ein Beispiel sind in Abbildung 31 die  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren in  $d_6$  DMSO von Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat bei Temperaturen von  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $80\text{ }^\circ\text{C}$  abgebildet. Auf eine Messung in  $\text{CD}_3\text{CN}$  wurde verzichtet, da kein bedeutender Unterschied zu erwarten war.



**Abbildung 31: Ausschnitt aus dem  $\{^1\text{H}\}^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in  $d_6$  DMSO.**

Aufgrund der schwer zu erkennenden Aufspaltung der Signale CD sind nur Ausschnitte der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren gezeigt. Die Signale des Trifluormethyltetrazolats bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  kommen bei

Verschiebungen von 15.3 ppm (N2-Position im Ring) und -58.7 ppm (N1-Position im Ring) und sind nicht in der Abbildung erfasst.

Das Signal A resultiert von der NH-Gruppe im Aminoguanidin und das Signal B von der  $sp^3$ -Aminogruppe. Das Signal C bzw. C und D resultiert von den  $sp^2$ -hybridisierten  $NH_2$ -Gruppen im Aminoguanidin. Das Signal C aus der Messung bei 80 °C spaltet durch die gehinderte Rotation bei 25 °C zu zwei unterscheidbaren Signalen und somit zu den Signalen C und D auf. Die Verschiebungen liegen bei 25 °C bei -306.7 ppm (C) und -313.8 ppm (D). Die Verschiebung des Stickstoffatoms von der NH-Gruppe im Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat liegt bei -284.0 ppm und von der  $NHNH_2$ -Gruppe bei -325.6 ppm.

Die Verschiebungen der Stickstoffatome aller Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate bei 25 °C sind in folgender Tabelle aufgelistet. Die Verschiebungen wurden relativ zu Nitromethan in  $d_6$  DMSO aufgenommen. Die Zuordnung der Signale für die Wasserstoffatome sowie Stickstoffatome im Guanidin wurde durch Vergleiche mit anderen Aminoguanidinium-tetrazolaten durchgeführt.<sup>86,87,88</sup>

**Tabelle 15: Übersicht über die  $^{15}N$ -NMR-Verschiebungen bei 25 °C von Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat, Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat und Aminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat.**

	$N1_{\text{Ring}}$	$N2_{\text{Ring}}$	$NHNH_2$	$NHNH_2$	$N^aH_2$	$N^bH_2$
10	-58.7	15.3	-284.0	-325.6	-306.7	-313.8
11	-58.6	12.5	-283.9	-325.9	-307.7	-313.4
12	-59.0	10.7	-284.6	-326.4	-307.9	-313.9

Im  $\{^1H\}^{13}C$ -NMR befinden sich die Verschiebungen bei 159.4 ppm für alle drei vorgestellten Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate. In **10** werden die weiteren Kohlenstoffatomsignale des Tetrazolats bei 123.1 ppm für die  $CF_3$ -Gruppe und bei 154.1 ppm für das Ringkohlenstoffatom gefunden. In Substanz **11** liegen die Signale bei 112.2 ppm, 119.4 ppm und 152.8 ppm für die Kohlenstoffatome  $CF_2CF_3$ ,  $CF_3$  und  $CCF_2$ . Im Aminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat liegen die vier  $^{13}C$ -NMR-Verschiebungen bei 109.0 ppm ( $CF_2CF_3$ ), 114.2 ppm ( $CF_2CF_2CF_3$ ), 118.2 ppm ( $CF_3$ ) und 152.7 ppm ( $CCF_2$ ). Wie auch in anderen Perfluoralkyltetrazolaten werden Kopplungen der Kohlenstoffatomsignale zu den eigenen Fluoratomen ( $^1J_{CF}$ ) sowie zu den Fluoratomen der benachbarten CF-Gruppen ( $^2J_{CF}$ ) gefunden.

Im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum von **10** liegt das Signal als Singulett bei -60.1 ppm. In **11** liegen die Signale bei -83.8 ppm ( $CF_3$ ) und -110.5 ( $CF_2$ ). Erstgenanntes spaltet in ein Triplett mit einer gemessenen Kopplungskonstanten von  $^3J_{FF} = 2.9$  Hz auf und das zweite Signal spaltet in ein Quartett mit einer Kopplungskonstanten von  $^3J_{FF} = 2.9$  Hz auf. Im Aminoguanidinium-

5-heptafluorpropyltetrazolat liegen die Signale als Multipletts bei  $-80.5$  ppm ( $CF_3$ ),  $-109.3$  ppm ( $CF_2CF_2CF_3$ ),  $-127.2$  ppm ( $CF_2CF_3$ ).

### 2.3.2.4 Physikalisch - chemische Eigenschaften von den Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten

Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat, Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat und Aminoguanidinium-5-heptatetrazolat sind farblose, nicht hygroskopische Verbindungen. Sie lösen sich gut in Wasser, Ethanol, Methanol, Isopropanol und Acetonitril.

In den DSC-Thermogrammen sind bei allen drei Aminoguanidinsalzen die Schmelz- sowie die Zersetzungspunkte gut zu erkennen. Verbindung **10** schmilzt bei einer Temperatur von  $91$  °C und Zersetzt sich bei  $238$  °C. Das Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat hat den gleichen Schmelzpunkt, jedoch liegt die Zersetzungstemperatur von  $246$  °C nochmals um  $8$  °C höher als bei **10**. Niedriger schmelzend ist das Aminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat, welches bereits ab einer Temperatur von  $68$  °C eine Flüssigkeit ist. Der Zersetzungspunkt von Verbindung **12** liegt bei  $238$  °C. In Abbildung 32 sind die DSC-Thermogramme der Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate abgebildet. Die Heizrate beträgt, wie bei allen in dieser Arbeit vorgestellten DSC-Untersuchungen,  $5^\circ/\text{min}$ .

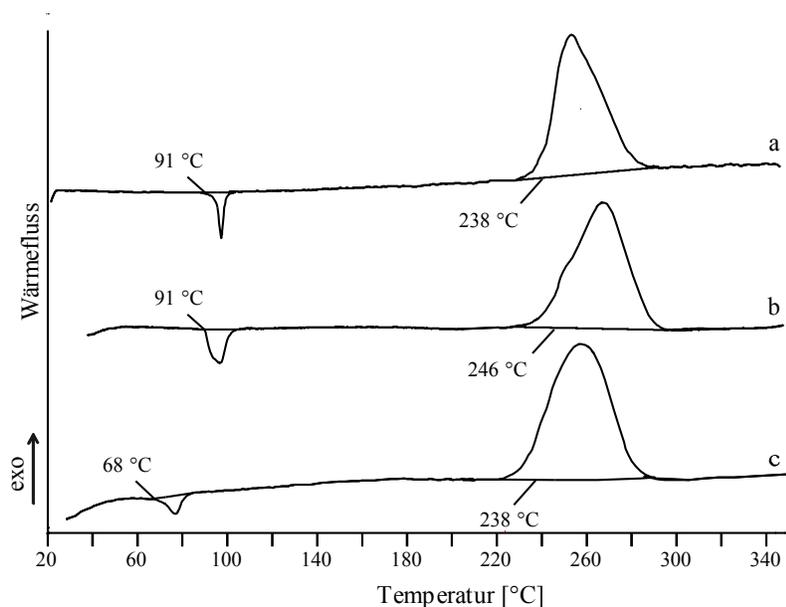


Abbildung 32: DSC Plot von a) Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat, b) Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat und c) Aminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat.

Durch die niedrigen Schmelzpunkte zählen die Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate zu der Klasse von ionischen Flüssigkeiten. Eine ionische Flüssigkeit (engl. „room temperature Ionic Liquids“, **RTILs**) sind Salze die unter 100 °C einen Schmelzpunkt besitzen.<sup>89</sup> Die ionische Ladung ist oft delokalisiert, so dass keine starke Koordination zum Gegenion stattfinden kann. Die oft verwendeten organischen Kationen oder Anionen, welche im Vergleich zu anorganischen Ionen oft größer sind, verhindern ein stabiles Kristallgitter und senken so den Schmelzpunkt der Salze.<sup>90</sup> Ionische Flüssigkeiten können z.B. als Katalysatoren oder einfach als Lösungsmittel verwendet werden.<sup>91,92,93</sup>

Es ist bekannt, dass auch Guanidinderivate sich für die Bildung Ionischer Flüssigkeiten eignen.<sup>94,95</sup> Die vorgestellten Verbindungen **10-12** zeichnen sich nicht nur durch das enthaltene Guanidinderivat und damit verbundene Delokalisierung der positiven Ladung aus, sondern auch durch die Delokalisierung der negativen Ladung im Tetrazolat. Die negative Ladung im Tetrazolat wird desweiteren durch den stark elektronenziehenden Charakter des fluorierten Restes zum Teil aus dem Ring in die CF-Kette verschoben. Es ist zu erwarten das auch weitere Guanidinderivate mit den 5-perfluoralkyltetrazolaten ionische Flüssigkeiten bilden. Dieses wird auch in folgenden Absätzen gezeigt.

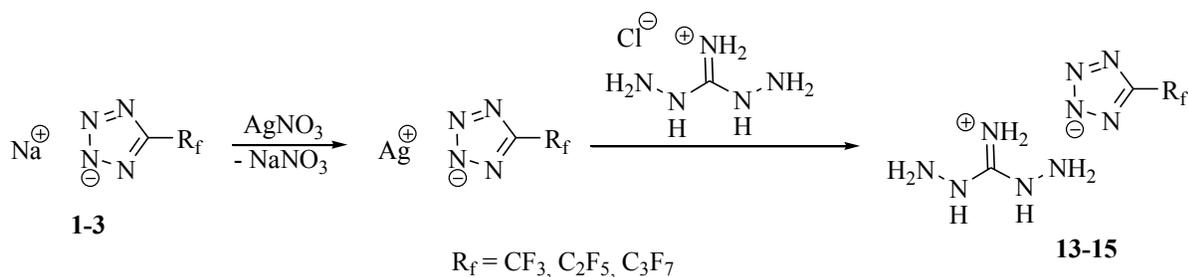
Die Verbindungen **10-12** zeigen keine Sensitivität gegenüber Schlag ( $\geq 100$  J). Die Reibeempfindlichkeit ist für Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat größer 288 N, für Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat größer 324 N und für Aminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat größer 360 N. Mit steigendem Fluorgehalt werden die Substanzen somit immer unempfindlicher gegenüber Reibung. Bei der ESD Untersuchung wurde ein entgegengesetztes Ergebnis gefunden. Auf elektrische Ladung reagieren die Substanzen **10** und **11** ab  $\geq 1,1$  J und **12** ab  $\geq 0.75$  J nicht mehr.

## 2.4 Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate (13-15)

Es ist bis heute keine Diaminoguanidiniumsalz von 5-Perfluoralkyltetrazolaten in der Literatur bekannt. Aufgrund dessen wurden Diaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat (**13**), Diaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (**14**) und Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat (**15**) hergestellt und charakterisiert.

### 2.4.1 Darstellung von den Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten

Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate werden ausgehend von den korrespondierenden Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten mit Diaminoguanidin Hydrochlorid dargestellt. Im ersten Schritt werden die Natriumsalze mit Silbernitrat in Wasser umgesetzt, wobei das in Wasser schwerlösliche Silbertetrazolat entsteht. Dieses kann abfiltriert werden und mit Wasser von überschüssigen  $\text{AgNO}_3$  freigewaschen werden. Das Silbertetrazolat wird in einer Wasser/Ethanol-Mischung aufgenommen und mit Diaminoguanidin Hydrochlorid versetzt. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur kann entstandenes Silberchlorid abfiltriert werden und gebildetes Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat in Lösung gewonnen werden. Durch Entfernen des Lösungsmittel kann das Tetrazolat als kristalliner Feststoff isoliert werden. Häufig ist das Produkt durch Abbauprodukte der Reaktion des Diaminoguanidins mit Silber (Silberspiegel) rötlich verfärbt. Während der gesamten Reaktion sollte unter Ausschluss von Licht gearbeitet werden um die Bildung die von Nebenprodukten zu vermeiden.



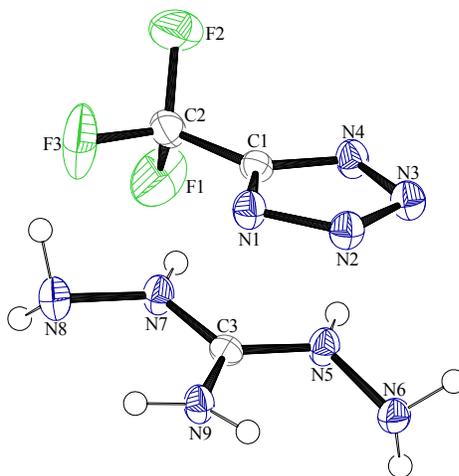
*Schema 13: Synthese von Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat (13-15) durch Umsetzung des korrespondierenden Natrium-5-perfluoralkyltetrazolats mit Silbernitrat und anschließender Reaktion des Silbertetrazolats mit Diaminoguanidin Hydrochlorid.*

## 2.4.2 Analytische Daten der Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate

Charakterisiert wurden die Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate mittels Multikern NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{15}\text{N}$ -NMR), IR- und Ramanspektroskopie, Elementaranalyse sowie Thermoanalyse (DSC). Desweiteren ist es gelungen die Kristallstruktur von Verbindung **13**, **14** sowie auch **15** röntgenkristallographisch zu ermitteln.

### 2.4.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Diaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat

**13** kristallisiert aus Ethylacetat in farblosen Blöcken aus. Die molekulare Einheit besteht aus je einem Kation und einem Anion. In der Elementarzelle, welche ein Volumen von  $1832.43(9) \text{ \AA}^3$  besitzt, sind acht der in Abbildung 33 dargestellten Formeleinheiten. Die Zelle besitzt Abmessungen von  $a = 27.7367(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.4603(3) \text{ \AA}$  und  $c = 6.9834(2) \text{ \AA}$ . Aufgrund der orthorhombischen Raumgruppe  $Pccn$  sind alle Winkel  $90^\circ$ . Die berechnete Dichte bei 100 K beträgt  $1.647 \text{ g/cm}^3$ .



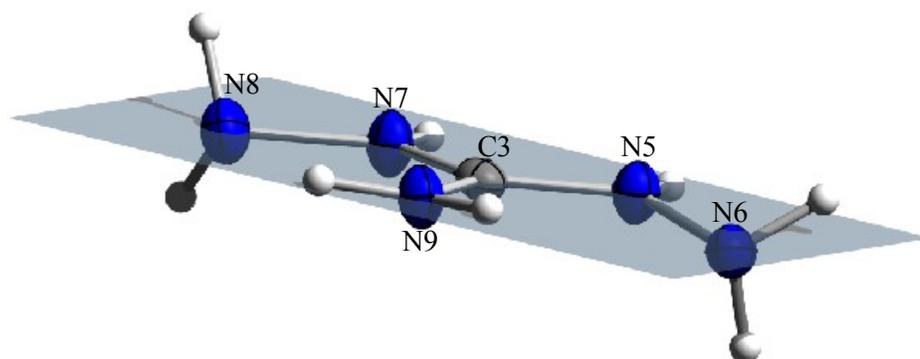
**Abbildung 33: Molekulare Einheit von Diaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat als Ortep Darstellung.**

Die CN-Bindungslängen im Tetrazolatriang liegen bei  $1.325(2) \text{ \AA}$  und  $1.329(2) \text{ \AA}$ , die NN-Bindungslängen liegen bei  $1.341(2) \text{ \AA}$  (N1-N2),  $1.326(2) \text{ \AA}$  (N3-N4) und  $1.317(2) \text{ \AA}$  (N2-N3). Die Kohlenstoffatome C1 und C2 haben einen Abstand von  $1.492(3) \text{ \AA}$ . Die CF-Bindungen liegen in einem Bereich zwischen  $1.317(2) \text{ \AA}$  und  $1.324(2) \text{ \AA}$ . Damit liegen alle Bindungen in

dem für das 5-Trifluormethyltetrazolat erwarteten Bereich, welche bereits vorher in diskutierten Kristallstrukturen für das Anion gefunden wurde.

Für das Diaminoguanidinium wurden CN-Bindungslängen von 1.337(2) Å (C3-N5), 1.330(2) Å (C3-N7) und 1.314(2) Å (C3-N9) gefunden. Alle Bindungslängen liegen wie erwartet zwischen einer CN-Einfach- und CN-Zweifachbindung (1.47 und 1.22).<sup>63</sup> Jedoch ist zu erkennen, dass die Bindungslänge zur NH<sub>2</sub>-Gruppe um das 7,5-fache der Standardabweichung länger ist im Vergleich zur kürzesten NH-Gruppe (0.015 Å). Die positive Ladung wird somit zu einem größeren Anteil auf die sp<sup>2</sup>-hybridisierte NH<sub>2</sub>-Gruppe verschoben. Dieser Effekt wird bei 1,3-Diaminoguanidinium 3-nitro-5-oxo-1,2,4-triazolat nicht beobachtet.<sup>96</sup> Hier sind die Bindungslängen der NH<sub>2</sub>-Gruppe zum Kohlenstoffatom gleich der Bindungslänge zu einer der beiden NH-Gruppen (1.320 Å). Die dritte CN-Bindungslänge ist 1.329 Å. Beim Diaminoguanidiniumnitroformat liegt die C-NH<sub>2</sub>-Bindungslänge sogar zwischen den beiden C-NH-Bindungslängen.<sup>97</sup> Die beiden NN-Bindungslängen im Diaminoguanidin betragen 1.413(2) Å.

Das Diaminoguanidinium ist in der CN-Ebene nahezu planar. Die Summe aller N-C-N Bindungswinkel beträgt 359.97°, wobei die Standardabweichungen im Durchschnitt bei 0.17° liegen. Die Torsionswinkel zu den Hydrazin-NH<sub>2</sub>-Gruppen ausgehend vom N9-Stickstoffatom betragen 2.8(3)° (N9-C3-N7-N8) und 10.7(3)° (N9-C3-N5-N6). Wie in Abbildung 34 gezeigt, liegen die Wasserstoffatome bei den sp<sup>2</sup>-hybridisierten Atomen (N5, N7, N9) in der Ebene und bei den sp<sup>3</sup>-hybridisierten Stickstoffatomen (N6, N8) außerhalb der Ebene.



**Abbildung 34:** Gezeigt ist das Kation im Diaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat. Das Rechteck liegt in der Ebene um das zentrale Kohlenstoffatom C3. Das Stickstoffatom N6 liegt aufgrund des Torsionswinkels von 10.7(3)° (N9-C3-N5-N6) unter der eingezeichneten Ebene.

Die Struktur wird durch mehrere Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Kation und dem Anion beeinflusst. Einige ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 16 aufgelistet.

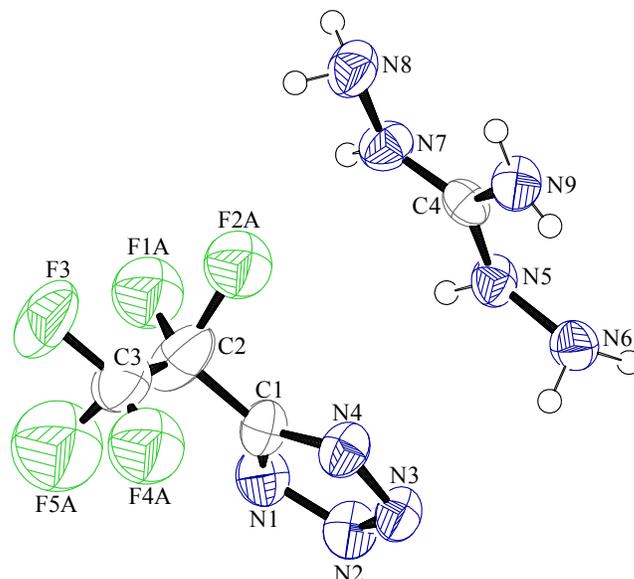
**Tabelle 16: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen im Kristallsystem von Diaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat.**

D–H	a(D–H) Å	d(H···A) Å	$\angle$ (D–H···A) °	d(D···A) Å	A
N5–H5A	0.854	2.023	171.69	2.871	N2
N7–H7A	0.840	2.131	165.72	2.952	N1
N9–H9B	0.895	2.126	154.08	2.957	N4 [x, y-1, z]
N9–H9B	0.844	2.446	147.59	3.192	N6 [-x+1.5, -y+0.5, z]
N6–H6B	0.900	2.157	168.94	3.045	N3 [-x+1.5, -y+1.5, z]
N8–H8A	0.868	2.511	130.69	3.146	F2 [x, -y+1.5, z-0.5]

#### 2.4.2.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Diaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat

Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung von **14** in Ethylacetat durch langsames verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten werden. **14** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Abmessungen der Zelle sind  $a = 30.108(1)$  Å,  $b = 9.4917(4)$  Å und  $c = 7.7028(2)$  Å. Das Volumen beträgt  $2201.3(2)$  Å<sup>3</sup> und die Dichte  $1.673$  g/cm<sup>3</sup> bei einer Temperatur von 200 K.

Die Formeleinheit von **14** ist in Abbildung 35 dargestellt. Die Fluoratome mit Ausnahme von F3 sind nicht als Ellipsoide dargestellt. Bei der Meßtemperatur von 200 K neigen die Fluorgruppen stark zum Rotieren, wodurch eine Fehlordnung entsteht. Aufgrund dessen mussten die Fluoratome F1, F2, F4 und F5 in je zwei Atome (A/B) aufgesplittet werden. Somit bilden die dargestellten Fluoratome mit Ausnahme von F3 nur die Hälfte aller gerechneten Fluoratome. Der Anteil in der Struktur beträgt für die Atome F1A und F2A 54 %. F4A und F5A liegen zu 41 % vor. Die Fluoratome mit dem Index B wurden der Übersicht halber nicht dargestellt.



**Abbildung 35: Molekulare Einheit von Diaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat. Wie die Wasserstoffatome sind die Fluoratome F1A, F2A, F4A und F5A in dieser Abbildung nicht als Ellipsoide abgebildet. Ursache ist eine Fehlordnung und einer damit verbundenen Splittung der F-Atome in der Lösung der Kristallstruktur und damit verbundener isotropen Verfeinerung.**

Die Bindungslängen sind in dem für 5-Pentafluorethyltetrazolat bereits häufig gefundenen Bereich zwischen einer CN- bzw. NN-Einfachbindung und einer CN- bzw. NN-Doppelbindung. Die Bindung zwischen den Atomen N2 und N3 ist mit 1.308(7) Å im Vergleich zu den Bindungen zwischen N1/N2 bzw. N3/N4 (1.331(7) Å) leicht verkürzt. Die CN-Bindungen sind durchschnittlich 1.318 Å lang. Die Bindungslängen des Pentafluorethyltetrazolats werden aufgrund der Fehlordnung nicht diskutiert.

Im Diaminoguanidiniumkation ist die CN-Bindungslänge zum N9-Atom mit 1.309(3) Å kürzer als zu den beiden NH-Gruppen, welche Abstände von 1.334(3) Å (C4-N5) und 1.325(3) Å (C4-N7) besitzen. Die NN-Bindungslängen betragen 1.411(3) Å (N5-N6) und 1.405(3) Å (N7-N8).

Die Summe der Winkel (N-C-N) zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom im Kation (C4) und den benachbarten Stickstoffatomen (N5, N7, N9) liegt bei annähernd 360°. Die Ebene rund um das C4-Atom kann als planar und somit als sp<sup>2</sup>-hybridisiert angesehen werden. Das Kation besitzt einen maximalen Torsionswinkel von 5.3° (N9-C4-N5-N6). Die Wasserstoffatome mit sp<sup>2</sup>-Umgebung liegen in der Ebene und die Wasserstoffatome der NH<sub>2</sub>-Gruppen der Hydrazineinheiten liegen außerhalb der Ebene des Kations. Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome N6 und N8 zeigen in Richtung des Stickstoffatoms N9 bzw. deren

Wasserstoffatome H9A und H9B. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen werden nicht gebildet, da die N–H $\cdots$ N-Winkel mit 103.53° und 104.37° zu weit vom idealen Winkel von 180° für Wasserstoffbrückenbindungen entfernt ist. Gebildet werden jedoch H-Brücken von den N9-Atomen zu den N6-Atomen benachbarter Kationen (-x+1.5, -y+1.5, z).

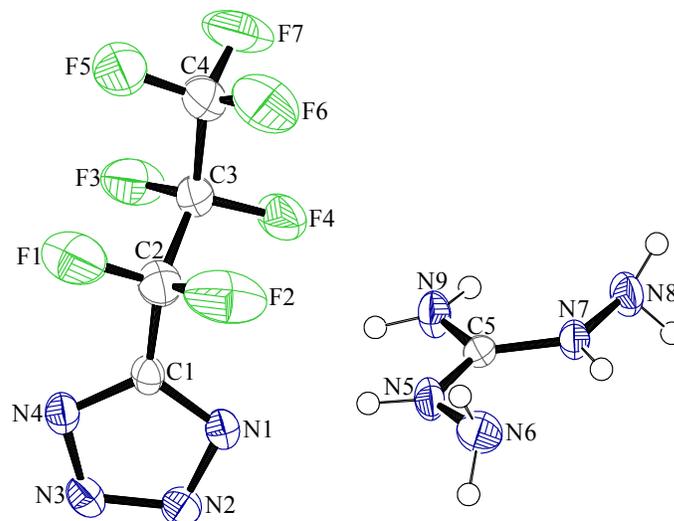
Kation und Anion sind durch eine Reihe von Brückenbindung, wie zum Beispiel über die NH-Gruppen des Kations zu den Stickstoffatomen benachbarter Tetrazolate, verknüpft. Auch die NH<sub>2</sub>-Gruppe der Hydrazineinheit bildet Donor-Akzeptor-Beziehungen aus. So bilden die Atome N6 und N8 Wechselwirkungen zu den Atomen N3 und N4 benachbarter Anionen aus. Einige ausgewählte H-Brücken sind in Tabelle 17 aufgelistet.

*Tabelle 17: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen im Kristallsystem von Diaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat.*

D–H	a(D–H) Å	d(H $\cdots$ A) Å	$\angle$ (D–H $\cdots$ A) °	d(D $\cdots$ A) Å	A
N7–H7A	0.824	2.123	170.03	2.937	N1 [x, -y+2.5, z+0.5]
N5–H5A	0.914	2.078	164.34	2.968	N2 [x, -y+2.5, z+0.5]
N6–H6B	0.869	2.183	156.97	3.002	N3 [-x+1.5, y, z+0.5]
N6–H6B	0.917	2.426	153.68	3.274	N3
N8–H8B	0.861	2.615	149.26	3.383	N4 [x, y, z+1]
N9–H9A	0.872	2.587	149.71	3.369	N6 [-x+1.5, -y+1.5, z]

#### 2.4.2.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **15** konnten aus Ethylacetat erhalten werden. Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Bei einer Temperatur von 200 K besitzt die Verbindung eine berechnete Dichte von 1.769 g/cm<sup>3</sup>. Das Zellvolumen ist 614.16(8) Å<sup>3</sup> bei Zellabmessungen von *a* = 6.7301(5) Å, *b* = 8.6253(7) Å und *c* = 11.8202(9) Å sowie Winkeln von  $\alpha$  = 100.320(6)°,  $\beta$  = 105.238(7)° und  $\gamma$  = 105.601(7)°.



**Abbildung 36:** Molekulare Einheit von Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyl-tetrazolat als Ortep Darstellung. Alle Nichtwasserstoffatome sind als Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die Bindungslängen im Tetrazolring liegen im erwarteten Bereich. Die Bindungslängen betragen im Schnitt 1.328 Å für die CN-Bindung, 1.347 Å für die NN-Bindung zwischen den N1- und N2-Positionen und 1.321 Å zwischen der N2- und N3-Position. Die CC-Bindungslängen in der Perfluoralkylkette reichen von 1.486(3) Å (C1-C2) bis 1.534 Å (C3-C4). Die CF-Bindungslängen der CF<sub>2</sub>-Gruppen sind mit einer durchschnittlichen Länge von 1.344 Å deutlich länger als die durchschnittlichen Bindungslängen in der CF<sub>3</sub>-Gruppe (1.312 Å).

Die Bindungssituation im Diaminoguanidiniumkation weicht nur unwesentlich von den zuvor diskutierten Verbindungen **13** und **14** ab. Die durchschnittliche Bindungslänge zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom des Kations (C5) und den benachbarten Stickstoffatomen (N5, N7, N9) ist 1.322 Å. Ein Trend zwischen den NH-Gruppen und der NH<sub>2</sub>-Gruppe ist nicht erkennbar. Die Summe der NCN-Winkel ergibt 360.0°. Das Guanidingrundgerüst ist somit planar. Die NH<sub>2</sub>-Gruppen der Hydrazineinheiten ragen jedoch leicht aus der Ebene heraus. Die Torsionswinkel betragen 176.2° (N9-C5-N5-N6) und 174.6° (N9-C5-N7-N8). Die NN-Bindungslängen in den Hydrazineinheiten betragen 1.407(3) Å (N5-N6) und 1.409(2) Å (N7-N8). Dieser Atomabstand ist kürzer als bei einer NN- Einfachbindung. Ursache ist die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung sowie die anteilige positive Ladung der NH-Gruppe. Aufgrund der fehlenden Elektronendichte in der NH-Gruppe kann die NH<sub>2</sub>-Gruppe näher an das benachbarte Stickstoffatom rücken.

Eine starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Kation und Anion bildet sich zwischen dem N5-Atom als Donor und dem N1-Atom als Akzeptor über das Wasserstoffatom H5A aus.

Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt 2.877 Å bei einem N–H···N-Winkel von 170.58°. Eine weitere Wasserstoffbrücke von der NH-Gruppe des Kations wird von dem Stickstoffatom N7 zu der N1-Position einer benachbarten Tetrazoleinheit ausgebildet (Akzeptor: N4 [x+1, y+1, z]). Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt 2.978 Å bei einem N–H···N-Winkel von 143.17°. Auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Stickstoffatomen als Donor und Fluoratomen als Akzeptor sind ebenfalls vorhanden.<sup>80</sup> Zum Beispiel ist das N8-Atom über das H8A-Atom mit den Fluoratomen F3 und F5 verknüpft. Diese und weitere H-Brücken sind in Tabelle 18 mit allen Abständen und Winkel aufgelistet.

**Tabelle 18: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen im Kristallsystem von Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat.**

D–H	a(D–H) Å	d(H···A) Å	∠(D–H···A) °	d(D···A) Å	A
N6–H6B	0.874	2.324	173.05	3.194	N3 [-x+1, -y+1, -z+1]
N7–H7A	0.790	2.307	143.17	2.978	N4 [x+1, y+1, z]
N8–H8A	0.888	2.460	136.20	3.161	F3 [x+1, y+1, z]
N8–H8A	0.888	2.602	130.38	3.248	F5 [-x+1, -y+2, -z+2]
N8–H8B	0.859	2.455	165.12	3.293	N2 [-x+1, -y+2, -z+1]
N9–H9A	0.844	2.252	163.58	3.071	N3 [-x, -y+1, -z+1]

#### 2.4.2.4 NMR-Spektroskopie von Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat

Vom den Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten wurden <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, und <sup>15</sup>N Spektren aufgenommen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von allen drei Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten werden wie erwartet drei Signale gefunden. Eine Aufspaltung vergleichbar mit den Aminoguanidiniumtetrazolaten wird nicht gefunden. Die <sup>1</sup>H-Verschiebungen der NH-Gruppe werden bei 8.57 ppm (**14**, **15**) und 8.58 ppm (**13**) gefunden. Die Signalstärken entsprechen zwei Protonen. Für die sp<sup>2</sup>-hybridisierte NH<sub>2</sub>-Gruppe können Signale bei 7.15 ppm (**13**, **15**) und 7.16 ppm (**14**) gemessen werden. Wie bereits vorher für die NH-Gruppe gefunden, entsprechen die Signale für die NH<sub>2</sub>-Gruppe des Guanidingrundgerüst der Intensität von zwei Protonen. Die sp<sup>3</sup>-NH<sub>2</sub>-Gruppen besitzen die Verschiebungen zwischen 4.56 ppm (**14**) und 4.59 ppm (**15**) und haben Intensitäten von vier Wasserstoffatomen. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H-Signale wurde aufgrund der Intensität der Signale und aus Vergleichen mit literaturbekannten stickstoffreichen Diaminoguanidiniumsalzen durchgeführt.<sup>98,99</sup> Der Einfluss des Anions auf die Verschiebungen der Wasserstoffatome im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können vernachlässigt werden.

Alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **13-15** zeigen neben den Signalen für die 5-Perfluoralkyltetrazolate jeweils ein zusätzliches Signal bei 160.3 ppm. Das Signal kann dem Kohlenstoffatom des Kations zugeordnet werden. In Verbindung **13** liegen die Verschiebungen der Kohlenstoffatome aus dem Anion als Quartett bei 122.9 ppm und 153.9 ppm. Die Kopplungskonstanten betragen  $^1J_{\text{CF}} = 268.4$  Hz und  $^2J_{\text{CF}} = 34.5$  Hz. In Verbindung **14** liegen die Verschiebungen bei 112.2 ppm ( $\text{CF}_2$ ), 119.4 ppm ( $\text{CF}_3$ ) und 152.7 ppm ( $\text{C}_{\text{Ring}}$ ). Die Zuordnung erfolgte über die gemessenen Kopplungen zu den Fluoratomen des Anions. Das  $^{13}\text{C}$ -Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe spaltet in ein Quartett von Triplets auf, wohingegen die  $\text{CF}_2$ -Gruppe in ein Triplet von Quartetts aufspaltet. Das Kohlenstoffatom im Ring spaltet lediglich durch die  $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung zu den Fluoratomen der  $\text{CF}_2$ -Gruppe in ein Triplet mit einer Kopplungskonstante von 25.2 Hz auf. Verschiebungen der Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat wurde durch die Kopplungen sowie durch Vergleiche anderer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des 5-Heptafluorpropyltetrazolats durchgeführt. In Tabelle 19 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale mit den gefundenen Kopplungskonstanten für Verbindung **15** aufgelistet.

*Tabelle 19: Übersicht über die Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR in ppm von Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat in  $d_6$  DMSO mit Angabe der CF-Kopplungskonstanten.*

Kohlenstoffatom	Signalverschiebung	$^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung	$^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung
$\text{C}_{\text{Ring}}$	152.8 ppm	-	24.9 Hz (Triplet)
$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	114.1 ppm	248.0 Hz (Triplet)	32.6 Hz (Triplet)
$\text{CF}_2\text{CF}_3$	109.1 ppm	264.8 Hz (Triplet)	37.1 Hz (Sextett)
$\text{CF}_3$	118.2 ppm	287.4 Hz (Quartett)	34.0 Hz (Triplet)

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR von **13** befindet sich das Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe als Singulett bei -60.28 ppm. Verbindung **14** besitzt ein Triplet bei -83.85 ppm mit einer Intensität von 3 Fluoratomen. Das weitere Signal befindet sich bei -110.42 ppm. Das Signal entspricht zwei Fluoratomen. Die Kopplungskonstante zwischen den beiden Fluoratomen beträgt  $^3J_{\text{FF}} = 2.9$  Hz.

Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von den Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten sind in Abbildung 37 gezeigt. Der Shift der  $^{15}\text{N}$ -Signale ist nur minimal. So verschiebt sich das Signal der N1-Position im Tetrazolatrium von -60.5 ppm (**13**) über -58.0 ppm (**14**) bis -57.4 ppm (**15**). Für die N2-Position im Ring liegen die Signale bei 12.5 ppm (**13**), 14.3 ppm (**14**) und 14.6 ppm (**15**). Die Verschiebung resultiert aus den unterschiedlichen Perfluoralkylketten. Der Trend, dass die Signale mit steigendem Fluorgehalt zu tiefen Feld verschoben sind, wurde bereits bei den Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten aus Kapitel 2.2.4.4 diskutiert.

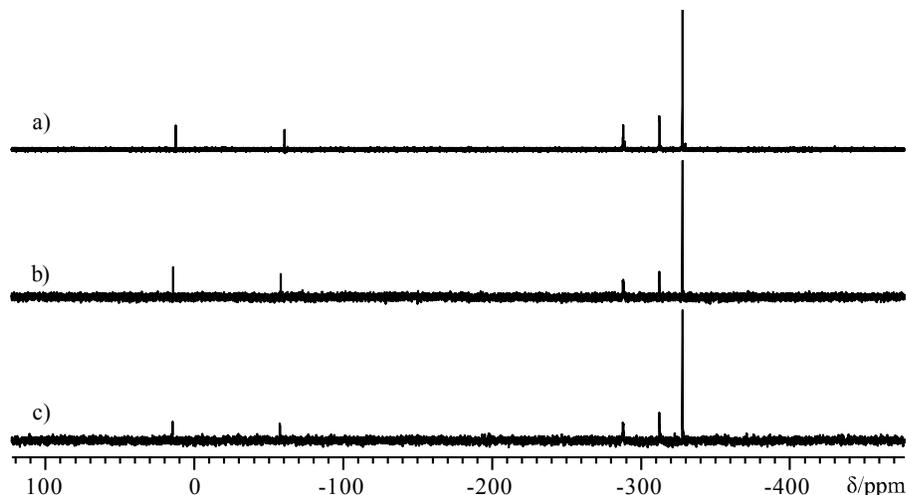


Abbildung 37:  $^1\text{H}$  entkoppelte  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von a) Diaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat, b) Diaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat und c) Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat in  $d_6$  DMSO mit Nitromethan als Referenz.

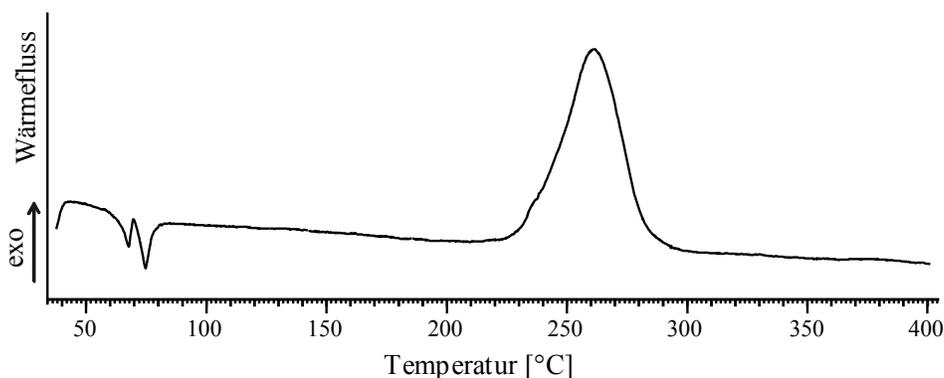
Die Zuordnung von den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signalen der Kationen wurde durch Vergleiche mit bekannten Diaminoguanidiniumsalzen vorgenommen.<sup>97</sup> In der Literatur werden für das Diaminoguanidiniumkation  $^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen bei -284 ppm die die  $\text{CMH}_2$ -Gruppe, -311 ppm für die  $\text{NH}$ -Gruppe und -328 ppm für die  $\text{NH}_2$ -Gruppe angegeben. In den Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten werden für die an das Kohlenstoffatom gebundenen  $\text{NH}_2$ -Gruppen Verschiebungen im Bereich von -312.2 ppm bis -312.4 ppm. Die  $\text{NH}_2$ -Gruppen gebunden an das Stickstoffatom liefert Verschiebungen von -327.8 ppm (**13**, **15**) und -327.7 ppm (**14**). Die  $\text{NH}$ -Signale liegen bei -287.9 ppm (**13**), -288.0 ppm (**14**, **15**). Alle Signale unterscheiden sich nur minimal was einen großen Einfluss der Anionen auf das Kation in Lösung ausschließt.

#### 2.4.2.5 Physikalisch - chemische Eigenschaften von den Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten

Es handelt sich bei den Verbindungen **13-15** um farblose Feststoffe die leicht hygroskopisch sind, jedoch in geschlossenen Gefäßen über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur gelagert werden können. Die Produkte sind unmittelbar nach der Synthese ohne Aufreinigung über zum Beispiel Umkristallisation im feuchten Zustand sehr farblich, im trockenen Zustand leicht farblich (rötlich). Die Verfärbung resultiert aus Spuren von Verunreinigungen, welche durch

den Zerfall der Hydrazineinheiten im Diaminoguanidinium mit dem Silberkation, wie sie bereits vorher besprochen wurden.<sup>63</sup>

Diaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat schmilzt bei einer Temperatur von 91 °C und zersetzt sich bei einer Temperatur von 226 °C. Diaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat besitzt einen noch niedrigeren Schmelzpunkt als **13** bei 65 °C und zersetzt sich bei einer ähnlichen Temperatur (228 °C). Verbindung **15** zeigt, wie in Abbildung 38 gezeigt, zwei endotherme Signale bei 64 °C und 74 °C. Das Signal bei 74 °C resultiert aus dem Schmelzpunkt, welcher mit einem Schmelzpunktmessgerät überprüft wurde. Das erste Signal bei 64 °C resultiert möglicherweise aus einem Phasenübergang, welcher jedoch nicht nachgewiesen wurde. In der Substanz vorhandenes Lösungsmittel kann ausgeschlossen werden, da auch Messungen mit zuvor bei höheren Temperaturen getrockneter Substanz durchgeführt wurden. Der Zersetzungspunkt liegt bei 236 °C. Wie bereits bei den Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten handelt es sich um ionische Flüssigkeiten (RTILs).



**Abbildung 38:** DSC-Thermograph von Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat mit einer Heizrate von 5 °C pro Minute in Stickstoffatmosphäre.

Verbindung **13** zeigt eine Sensitivität gegenüber bei bereits 80 N. Die Verbindungen **14** und **15** sind dagegen recht unempfindlich (216 N und 252 N). Alle Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate Insensitiv gegenüber Schlag (> 100 J). Die Sensitivitäten gegenüber Reibung und Schlag sowie die Werte der DSC-Untersuchungen sind in Tabelle 20 aufgelistet.

**Tabelle 20:** Übersicht über die Empfindlichkeiten sowie über die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen der Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate.

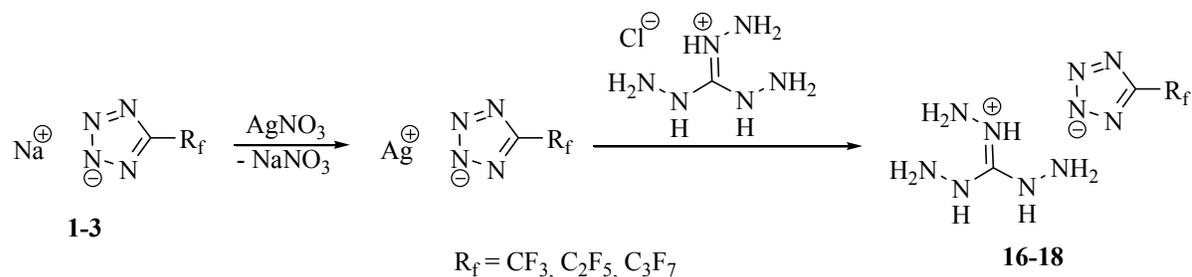
	13	14	15
Reibeempfindlichkeit [N]	> 80	> 216	> 252
Schlagempfindlichkeit [J]	> 100	> 100	> 100
Zersetzungspunkt [°C]	226	228	236
Schmelzpunkt [°C]	91	65	74

## 2.5 Triaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate (16-18)

Es wurden Triaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat (16), Triaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (17) und Triaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat (18) hergestellt und charakterisiert. Bisher sind keine Synthesen oder analytische Daten über die Substanzen literaturbekannt.

### 2.5.1 Darstellung von Triaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat

Die Triaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate werden aus den Natriumtetrazolaten über die Silbertetrazolate mit Triaminoguanidin Hydrochlorid hergestellt (Schema 14). Hierfür wird, wie bereits bei den zuvor diskutierten Diaminoguanidiniumtetrazolaten, das korrespondierende Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat mit Silbernitrat zu dem schwerlöslichen Silbertetrazolat umgesetzt. Das durch Filtration isolierte und mit Wasser gewaschene Tetrazolat wird anschließend in einer Mischung aus Wasser und Ethanol (60/40) aufgenommen und mit Triaminoguanidin Hydrochlorid umgesetzt. Das sich bildende, nahezu unlösliche Silberchlorid kann nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht abfiltriert werden. Das Produkt wird durch Entfernen des Lösemittels in Form einer farblosen Substanz isoliert. Die Ausbeuten der Reaktionen liegen bei 85-92 %.



*Schema 14: Synthese von Triaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat (16-18) durch Umsetzung des korrespondierenden Natrium-5-perfluoralkyltetrazolats mit Silbernitrat und anschließender Reaktion des Silbertetrazolats mit Triaminoguanidin Hydrochlorid.*

## 2.5.2 Analytische Daten der Triaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate

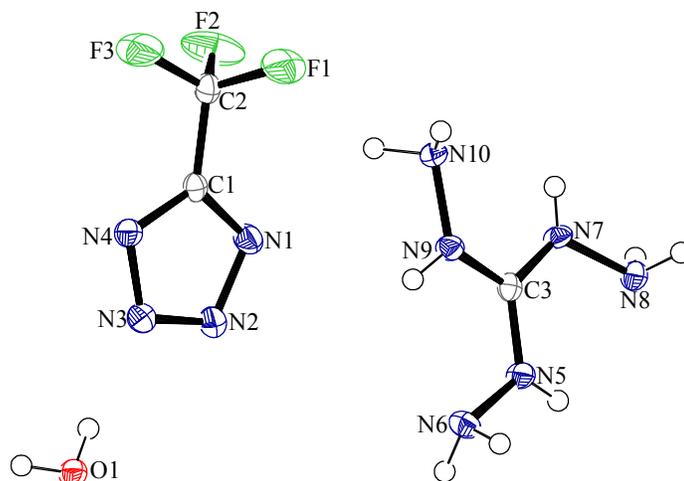
Die Triaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate wurden mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie sowie Raman- und IR-Spektroskopie. Eine Elementaranalyse und Thermoanalyse (DSC) wurde ebenfalls durchgeführt. Triaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat konnte als Monohydrat Röntgenkristallographisch untersucht werden. Die Sensitivitäten der Verbindungen **16-18** wurden ebenfalls untersucht.

### 2.5.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Triaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat Monohydrat

In der Literatur lassen sich sechs verschiedene Kristallstrukturen von Triaminoguanidiniumsalzen finden. Bekannt sind stickstoffreiche Salze wie dem Triaminoguanidinium-5-amino-tetrazolat,<sup>100</sup> dem Triaminoguanidiniumazid,<sup>101</sup> dem bis(Triaminoguanidinium)-5,5'-azotetrazolat<sup>102</sup> und dem Triaminoguanidiniumnitroformat.<sup>103</sup> Auch einfache Verbindungen wie das Triaminoguanidiniumnitrat und -chlorid sind kristallographisch charakterisiert.<sup>104,105</sup>

Kristalle, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten aus einer Lösung von **16** in Ethylacetat durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels erhalten werden. Triaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat kristallisiert mit einem Wasser pro Molekül in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  aus. In der Elementarzelle mit den Abmessungen  $a = 7.689(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.145(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.481(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 86.12(1)^\circ$ ,  $\beta = 75.26(1)^\circ$  und  $\gamma = 83.61^\circ(1)$  kristallisieren zwei Formeleinheiten aus. Die Zelle besitzt ein Volumen von  $510.2(1) \text{ \AA}^3$  und eine berechnete Dichte von  $1.694 \text{ g/cm}^3$  bei einer Temperatur von 100 K. Die molekulare Einheit von  $\mathbf{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist in Abbildung 39 als Ortep Grafik dargestellt.

Das Trifluormethyltetrazolanion ist, wie alle zuvor diskutierten Tetrazolatringe, nahezu planar. Der maximale Torsionswinkel ist  $0.7^\circ$  (C1-N1-N2-N3). Die durchschnittliche CN-Bindungslänge im Ring beträgt  $1.333 \text{ \AA}$  und die NN-Bindungslängen betragen  $1.348 \text{ \AA}$  (N1-N2-Position) und  $1.312 \text{ \AA}$  (N2-N2-Position). Das Kohlenstoffatom der  $\text{CF}_3$ -Gruppe ist vom Ringkohlenstoffatom  $1.487(3) \text{ \AA}$  entfernt. Die durchschnittlichen CF-Bindungslängen betragen  $1.321 \text{ \AA}$ .



**Abbildung 39: Einkristallröntgenstruktur von Triaminoguanidinium-5-trifluormethyl-tetrazolat Monohydrat. Alle Nichtwasserstoffatome werden als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.**

Die CN-Bindungslängen im Kation unterscheiden sich untereinander nur minimal und betragen durchschnittlich 1.329 Å. Die NN-Bindungslängen sind 1.419(2) Å (N5-N6), 1.416(2) Å (N7-N8) und 1.415(2) Å (N9-N10). Diese Werte sind im Bereich welche auch für das Triaminoguanidinium-5-aminotetrazolat Monohydrat gefunden werden. Hier betragen durchschnittlich die CN-Bindungslängen 1.326 Å und die NN-Bindungslängen 1.411 Å.<sup>100</sup>

Das Guanidiniumgrundgerüst im Triaminoguanidinium ist exakt planar. Die Summe der drei CNC-Winkel ist genau 360°. Die NH<sub>2</sub>-Gruppen befinden sich jedoch aus der Ebene, die durch die Atome C3, N5, N7 und N8 gebildet werden, geneigt. Durch die Annahme, dass das CN<sub>3</sub>-Gerüst planar ist, kann mit Hilfe des Torsionswinkels die Neigung der NH<sub>2</sub>-Gruppen aus der Ebene beschrieben werden. Die Winkel betragen 1.9° für das N6-Atom, 5.4° für das N9-Atom und sogar 13.8° für das N8-Atom. Im Triaminoguanidiniumnitrat ist im Gegensatz dazu eine Spiegeleben durch alle Atome des Kations mit Ausnahme der Wasserstoffatome der NH<sub>2</sub>-Gruppen gefunden worden.<sup>106</sup> Im Gegensatz dazu wurde im Triaminoguanidiniumazid ebenfalls eine Abweichung der Planarität des Kations entdeckt.<sup>107</sup> Die Abweichung wurde als Ursache von Wasserstoffbrückenbindungen begründet. Da auch in der hier beschriebenen Kristallstruktur mehrere Wasserstoffbrücken bekannt sind, können auch hier die Abweichungen daraus resultieren. Geht man von einer idealen sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der NH-Gruppen im Triaminoguanidinium aus, so sollte der Winkel 0° groß sein.

Das Stickstoffatom im Triaminoguanidinium mit dem größten Torsionswinkel (N8) besitzt als Donor zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Das N8-Atom koordiniert zu einem Sauerstoffatom (O1 (x+1, y+1, z)) eines Wassermoleküls über das H8A Wasserstoffatom. Der Donor-Akzeptor-

Abstand beträgt hier 3.270 Å bei einem Winkel von 148.72°. Über das H8B Wasserstoffatom wird die zweite Wasserstoffbrücke zum Atom N2 (x, y+1, z) ausgebildet. Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt 3.297 Å und der Winkel 145.66°. Einfluss auf die starke Abwinklung der NH<sub>2</sub>-Gruppe kann auch eine Wasserstoffbrücke des zum N8-Atom gebundenen N7-Atom haben. Das Stickstoffatom bildet über das Wasserstoffatom H7 eine Verknüpfung zu einem Stickstoffatom eines benachbarten Triaminoguanidins (N10 (-x+1, -y+2, -z+1)). Diese und weitere ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen sind in folgender Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 21: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen im Kristallsystem von Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat.**

D-H	a(D-H) Å	d(H...A) Å	∠(D-H...A) °	d(D...A) Å	A
N8-H8A	0.914	2.454	148.72	3.270	O1 [x+1, y+1, z]
N8-H8B	0.867	2.545	145.66	3.297	N2 [x, y+1, z]
N7-H7	0.751	2.353	140.08	2.968	N10 [-x+1, -y+2, -z+1]
O1-H1A	0.790	2.076	166.25	2.850	N4 [-x, -y, -z+1]
O1-H1B	0.796	2.039	173.94	2.831	N3
N5-H5	0.800	2.099	158.70	2.859	O1 [-x, -y+1, -z+2]
N6-H6B	0.845	2.489	134.21	3.137	F1 [x, y, z+1]
N9-H9	0.854	2.529	123.14	3.080	N1
N10-H10A	0.921	2.544	122.89	3.141	N1

### 2.5.2.2 NMR-Spektroskopie von Triaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat

Von den Substanzen **16-18** wurden <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N und <sup>19</sup>F Spektren aufgenommen. In allen gemessenen 5-Perfluoralkyltetrazolaten wurde d<sub>6</sub> DMSO als Lösungsmittel verwendet.

In den <sup>1</sup>H Spektren werden für alle drei Substanzen zwei Signale erhalten. Für die NH-Gruppen liegen die Signale bei 8.62 ppm (**16**), 8.61 ppm (**17**) und 8.58 (**18**). Die NH<sub>2</sub>-Gruppen besitzen die Signale bei 4.50 ppm (**16**), 4.52 ppm (**17**) und 4.47 (**18**). Ein Vergleich der Signalintensitäten der NH-Gruppen zu den NH<sub>2</sub>-Gruppen ergibt ein Verhältnis von 1 zu 2. Diese Verteilung wird beim Triaminoguanidinium erwartet.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **16** liegen die Verschiebungen bei 154.3 ppm (C<sub>Ring</sub>) und 123.0 ppm (CF<sub>3</sub>). Im 5-Pentafluorethyltetrazolat bei 152.7 ppm (C<sub>Ring</sub>), 119.4 ppm (CF<sub>3</sub>) und 112.2 ppm (CF<sub>2</sub>). In **18** befinden sich die Verschiebungen bei 109.0 ppm (CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 114.2 ppm (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 118.2 ppm (CF<sub>3</sub>) und 152.7 (C<sub>Ring</sub>). Alle Verschiebungen und Kopplungen stimmen mit den zuvor gefundenen Werten der anderen 5-Perfluoralkyltetrazolate überein. Neu ist eine <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebung bei 159.6 ppm in allen drei Spektren der Triaminoguanidinium-

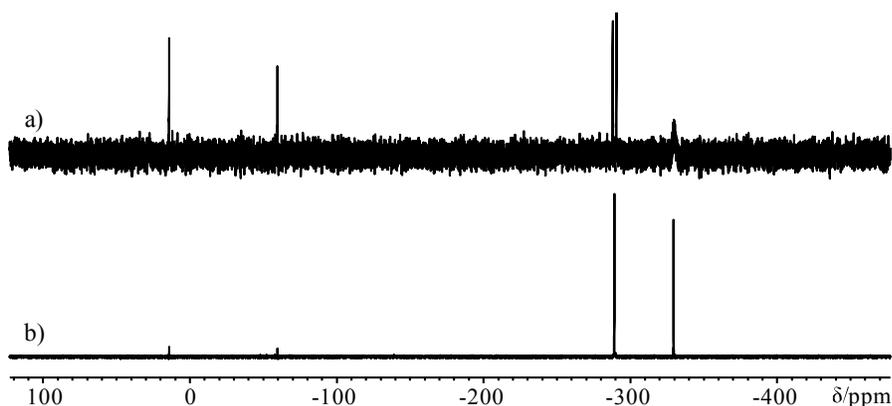
5-perfluoralkyltetrazolate. Das Singulett gehört zum zentralen Kohlenstoffatom im Kation. Die Anionen nehmen kaum Einfluss auf die Verschiebung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals.

Im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum befinden sich neben den zwei Verschiebungen für die Stickstoffatome im Tetrazolring zwei weitere Signale. Eine Auflistung der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale ist in Tabelle 22 zu sehen.

**Tabelle 22: Übersicht über  $^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen in den Triaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten. Spektren wurden in  $d_6$  DMSO in Relation zu Nitromethan aufgenommen.**

Verbindung	N1-Position (Ring)	N2-Position (Ring)	NH <sub>2</sub> -Gruppe	NH-Gruppe
16	-59.5 ppm	14.3 ppm	-329.4 ppm	-289.1 ppm
17	-58.7 ppm	13.5 ppm	-330.2 ppm	-289.7 ppm
18	-57.5 ppm	14.4 ppm	-329.6 ppm	-289.1 ppm

Für die Anionen gefundene Verschiebungen liegen im erwarteten Bereich. Vergleicht man die Werte für die gefundenen  $^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen mit literaturbekannten Verbindungen, so ist eine genaue Zuordnung der Signale möglich. Für Triaminoguanidiniumdinitramid findet man ein Duplett bei -289.2 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 103 Hz. Dieses Signal wird der NH-Gruppe im Triaminoguanidinium zugeordnet. Bei -329.8 ppm wird das Signal als Triplett (73 Hz) für die NH<sub>2</sub>-Gruppe angegeben.<sup>108</sup>



**Abbildung 40:  $^1\text{H}$  gekoppelte (a) und entkoppelte (b)  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von Triaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat in  $d_6$  DMSO. Verschiebungen von links nach rechts: 14.3 ppm, -59.5 ppm, -289.1 ppm und -329.4 ppm. Die Kopplungskonstante für das Duplett bei -289.1 ppm beträgt 103 Hz.**

Desweiteren wurde von **16** je ein  $^1\text{H}$ -gekoppeltes sowie ein  $^1\text{H}$ -entkoppeltes  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Diese sind in Abbildung 40 dargestellt. Beim oberen Spektrum (a) handelt es sich um das gekoppelte und beim unteren (b) um das entkoppelte  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum.

Die Aufspaltung zu einem Duplett ist beim Signal bei -289.1 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 103 Hz deutlich zu erkennen. Das Signal bei -329.4 ppm spaltet nicht wie erwartet in ein Triplet auf sondern bildet ein breites Signal. Ursache ist ein Protonenaustausch der  $\text{NH}_2$ -Gruppen in Lösung.

Aufgrund des nur geringen Einflusses der unterschiedlichen Anionen auf das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum kann die Zuordnung der Signale, unter Berücksichtigung der hier gefundenen Ergebnisse, auf alle anderen Triaminoguanidiniumsalze übertragen werden.

Verbindung **16** besitzt im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -60.19 ppm. Der Pentafluorethylrest von **17** besitzt die Verschiebungen bei -83.77 ppm (t,  $\text{CF}_3$ ) und -110.35 ppm (q,  $\text{CF}_2$ ). Die  $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstante beträgt 2.9 Hz. In Verbindung **18** liegt das Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe als Triplet bei -80.35 Hz ( $^3J_{\text{FF}} = 9.0$  Hz). Die beiden  $\text{CF}_2$ -Gruppen besitzen die Verschiebungen bei -108.90 ppm ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ) und -127.11 ppm ( $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ). Alle gemessenen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen der drei Verbindungen sind im Bereich der zuvor diskutierten korrespondierenden 5-Perfluoralkyltetrazolate.

### 2.5.2.3 *Physikalisch - chemische Eigenschaften von Triaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten*

Die farblosen Substanzen sind nur wenig hygroskopisch und können in geschlossenen Gefäßen über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

Verbindung **16** zersetzt sich bei einer Temperatur von 180 °C und schmilzt bereits bei 95 °C. Triaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat besitzt einen deutlich höheren Zersetzungspunkt bei 229 °C. Der Schmelzpunkt liegt für **17** bei 86 °C. Das Heptafluorpropyltetrazolat zersetzt sich bei 234 °C und schmilzt bei 93 °C. Alle drei Verbindungen zählen wie bereits die Aminoguanidinium- und Diaminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate zu der Klasse der Flüssigkristalle. Sie lösen sich in Wasser, Alkoholen sowie Acetonitril und Ethylacetat.

Die Schlagempfindlichkeiten liegen bei allen drei Verbindungen über 100 J und zählen somit als unempfindlich. Die Reibeempfindlichkeit liegt für **16** bei 144 N, für **17** bei 196 N und für **18** bei 216 N. Mit steigendem Fluorgehalt werden die Substanzen unempfindlicher gegenüber Reibung. In Tabelle 23 sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften von den Verbindungen **16-18** aufgelistet.

*Tabelle 23: Übersicht über die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Triaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat (16), Triaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (17) und Triaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat (18)*

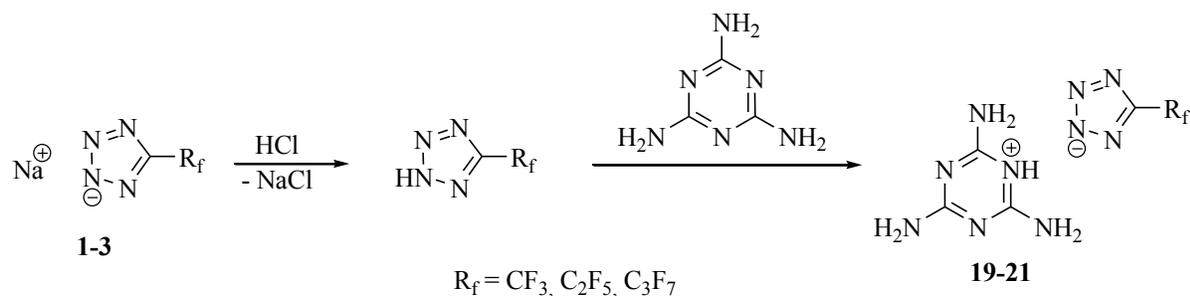
	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
Reibeempfindlichkeit [N]	> 144	> 196	> 216
Schlagempfindlichkeit [J]	> 100	> 100	> 100
Zersetzungspunkt [°C]	180	229	234
Schmelzpunkt [°C]	95	86	93

## 2.6 Melaminium-5-perfluoralkyltetrazolate (19-21)

Es wurden Melaminium-5-trifluormethyltetrazolat (19), Melaminium-5-pentafluorethyltetrazolat (20) und Melaminium-5-heptafluorpropyltetrazolat (21) hergestellt und charakterisiert. Bisher ist in der Literatur keins der genannten Verbindungen bekannt.

### 2.6.1 Darstellung von den Melaminium-5-perfluoralkyltetrazolaten

Die Melaminium-5-perfluoralkyltetrazolate werden ausgehend von den korrespondierenden Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten mit Melamin dargestellt. Schritt 1 ist die Neutralisierung des Natriumsalzes mit einer wässrigen HCl-Lösung. Nach Isolieren des Tetrazols durch Extraktion mit Diethylether wird die organische Phase mit Ethanol und Wasser versetzt. Zu dieser Mischung wird das Melamin in fester Form zugegeben. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur kann das Produkt durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert werden. Durch Umkristallisation aus Acetonitril kann evtl. nicht reagiertes Melamin entfernt werden. Die Produkte werden als farblose Feststoffe erhalten.



*Schema 15: Synthese von Melaminium-5-perfluoralkyltetrazolat (19-21) durch Neutralisierung des korrespondierenden Natrium-5-perfluoralkyltetrazolats mit einer HCl-Lösung und anschließender Reaktion des Tetrazols mit Melamin.*

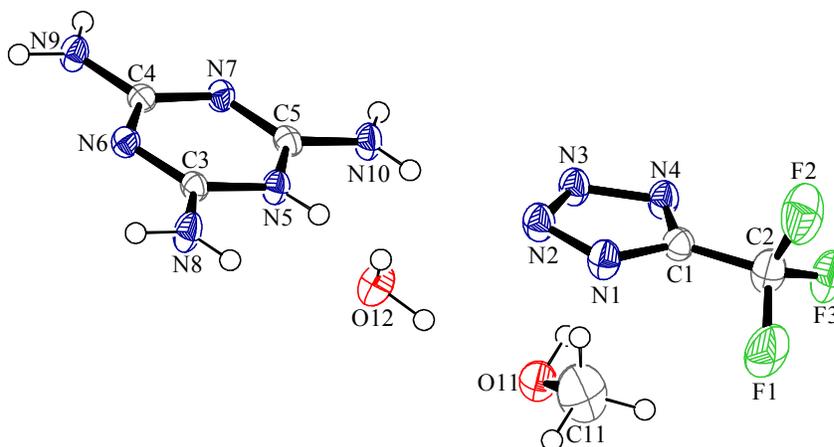
### 2.6.2 Analytische Daten der Melaminium-5-perfluoralkyltetrazolate

Die Melaminium-5-perfluoralkyltetrazolate wurden mittels <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C und <sup>19</sup>F-NMR charakterisiert. Verbindung 20 wurde zusätzlich mittels <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie untersucht.

Desweiteren wurden die Verbindungen in der DSC auf Schmelz und Zersetzungseigenschaften getestet sowie die Reinheit mittels Elementaranalyse ermittelt. Die Empfindlichkeit auf Reibung, Schlag sowie elektrostatische Entladung wurde ebenfalls getestet. Es ist gelungen die Kristallstruktur von **19** mit einem Wasser und einem Methanol, die Kristallstruktur von **20** als Dihydrat und die Kristallstruktur von **21** mit einem Wasser und einem Ethanol zu erhalten.

### 2.6.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Melaminium-5-trifluormethyltetrazolat Monohydrat Monomethanol

Für eine Untersuchung mittels Einkristallröntgenkristallographie konnten Kristalle von **19** aus einer Ethylacetat/Methanol/Wasser-Mischung erhalten werden. Melaminium-5-trifluormethyltetrazolat kristallisiert mit einem Wasser- und einem Methanolmolekül in der Formeleinheit aus. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle aus. Die Zelle hat Abmessungen von  $a = 4.7293(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.1461(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.0251(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.444(4)^\circ$ ,  $\beta = 92.602(4)^\circ$  und  $\gamma = 104.056(4)$ . Das Volumen beträgt  $672.81(5) \text{ \AA}^3$  und die berechnete Dichte beträgt  $1.551 \text{ g/cm}^3$  bei einer Temperatur von  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die molekulare Einheit ist als Ortep Darstellung in Abbildung 41 abgebildet.



**Abbildung 41:** Molekulare Einheit von Melaminium-5-trifluormethyltetrazolat Monohydrat Monomethanol als Ortep Darstellung. Alle Nichtwasserstoffatome sind als Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Das Anion besitzt, wie bereits bei allen diskutierten Trifluormethyltetrazolaten, die üblichen durchschnittlichen Bindungslängen von  $1.343 \text{ \AA}$  (N1/3-N2/4),  $1.314 \text{ \AA}$  (N2-N3),  $1.330 \text{ \AA}$  (C1-N1/4),  $1.481 \text{ \AA}$  (C1-C2) und  $1.332 \text{ \AA}$  (C2-F1/2/3). Die Lösungsmittelmoleküle zeigen keinerlei Auffälligkeiten. Die CN-Bindungslängen im Melaminiumring unterscheiden sich

aufgrund des Wasserstoffatoms am N5-Atoms untereinander deutlich. Die Bindungslängen ausgehend vom N5-Atom sind mit 1.362(2) Å und 1.364(2) Å länger als die restlichen Ringbindungen. Die nächst längeren Bindungen findet man zwischen dem Atom C4, welches in para-Stellung zu der NH-Gruppe steht, und den benachbarten Stickstoffatomen N6 (1.358 Å) und N7 (1.359 Å). Die kürzesten Bindungen im Ring werden zwischen den Atomen C3-N6 (1.321 Å) und C5-N7 (1.330 Å) gefunden. Diese Bindungssituation ist bereits literaturbekannt und ein typischer Trend beim Melaminkation wie zum Beispiel im Melaminiumdinitramid und im Melaminiumchlorid.<sup>109,110</sup> Die NH<sub>2</sub>-Gruppen haben zu den Kohlenstoffatomen im Melaminring einen Abstand von 1.319(2) Å (C3-N8 und C4-N9) und 1.320(2) Å (C5-N10) und liegen somit zwischen der Bindungslänge für eine NN-Einfach- (1.45 Å) und einer NN-Doppelbindung (1.25 Å).<sup>63</sup> Die Bindungen zu den NH<sub>2</sub>-Gruppen sind mit durchschnittlich 1.347 Å bereits im Melamin verkürzt.<sup>111,112,113</sup>

Der Ring im Melaminkation ist mit einem maximalen Torsionswinkel von 1.155° nahezu planar. Auch die NH<sub>2</sub>-Gruppen inklusive der Wasserstoffatome liegen genau in der Ebene, sodass das gesamte Kation planar ist. Die Summen der Winkel um die Stickstoffatome N8, N9 und N10 mit den benachbarten H- und C-Atomen liegt bei 359.95° und 360.00°. Wäre die NH<sub>2</sub>-Gruppe planar müsste ein Wert von 360° erhalten werden. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung der Winkel kann die NH<sub>2</sub>-Gruppe als planar angesehen werden. Vergleicht man diesen Wert mit dem neutralen Melamin sieht man einen deutlichen Unterschied. Hier beträgt die durchschnittliche Summe der Winkel nur 252.35°.<sup>111</sup> Ursache ist die fehlende Elektronendichte im Melaminium-5-trifluormethyltetrazolat aufgrund der positiven Ladung.

Das NH-Proton am Kation ist auf das Wassermolekül gerichtet und bildet mit dieser eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt 2.782 Å bei einem N5-H5...O12-Winkel von 154.79°. Diese und weitere Wasserstoffbrückenbindungen sind in folgender Tabelle aufgelistet.

**Tabelle 24: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen im Kristallsystem von Melaminium-5-trifluormethyltetrazolat Monohydrat Monomethanol.**

D-H	a(D-H) Å	d(H...A) Å	∠(D-H...A) °	d(D...A) Å	A
N5-H5	0.846	1.993	154.79	2.782	O12
N8-H8A	0.803	2.215	147.27	2.924	O12
N9-H9B	0.926	2.038	158.88	2.920	N3 [-x+1, -y+2, -z]
N10-H10A	0.851	2.119	160.68	2.935	N2

### 2.6.2.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Melaminium-5-pentafluorethyltetrazolat Dihydrat

Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **20** konnten aus einer Lösung von Melaminium-5-pentafluorethyltetrazolat in wässrigem Isopropanol durch verdunsten des Lösungsmittel bei Raumtemperatur erhalten werden. Substanz **20** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zur Formeleinheit zählen neben dem Ionenpaar noch zwei Wassermoleküle. Die berechnete Dichte beträgt  $1.656 \text{ g/cm}^3$  bei einer Temperatur von 200 K. Das Volumen der Zelle beträgt  $674.32(8) \text{ \AA}^3$ . Die Achsabmessungen sind  $a = 4.9346(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.4230(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.912(1) \text{ \AA}$  und die Winkel sind  $\alpha = 92.959(6)^\circ$ ,  $\beta = 90.632(5)^\circ$  und  $\gamma = 106.068(6)$ .

Leider konnte die Struktur nicht vollständig gelöst werden, da sich die Wasserstoffatome von den Wassermolekülen in der Struktur nicht lokalisieren bzw. berechnen lassen. Ursache sind vermutlich die nicht fest auf eine Position fixierten Wasserstoffatome der Wassermoleküle. Diese können um  $360^\circ$  frei im Raum drehen, wodurch die Positionen der H-Atome nicht festgelegt sind. Aufgrund dessen werden hier auch keine Bindungslängen diskutiert. Trotzdem ist in folgender Abbildung die Formeleinheit von Melaminium-5-pentafluorethyltetrazolat abgebildet. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle sind natürlich nicht mit abgebildet.

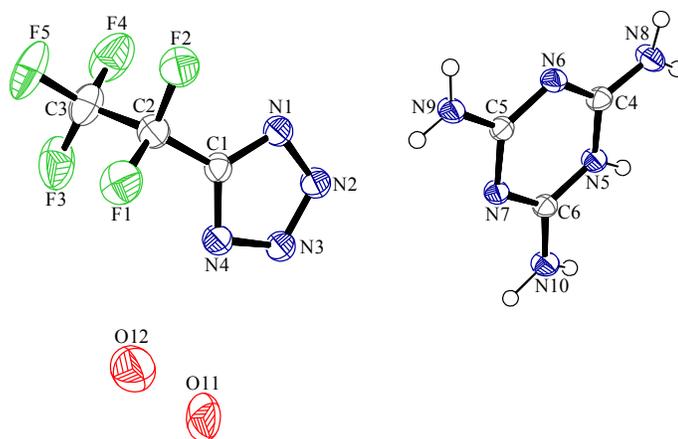
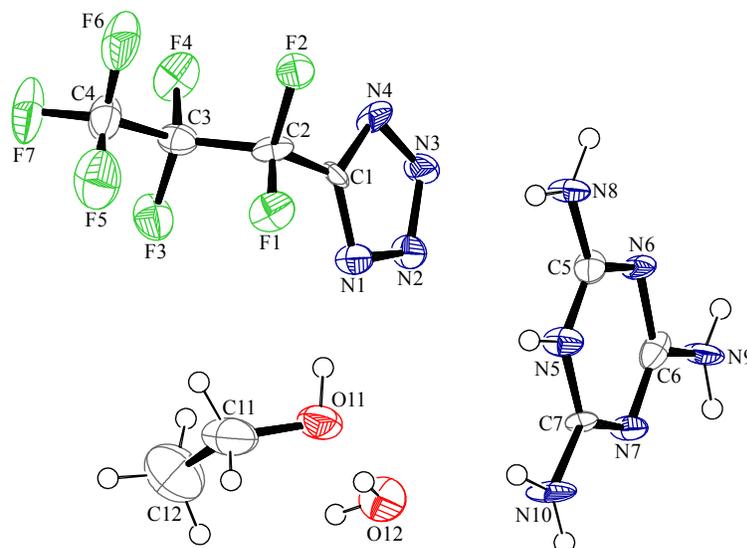


Abbildung 42: Molekulare Einheit von  $20 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  als Ortep Darstellung. Die H-Atome der Wassermoleküle wurden nicht mit abgebildet, da diese stark fehlgeordnet sind.

### 2.6.2.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Melaminium-5-heptafluorpropyl-tetrazolat Monohydrat Monoethanol

Kristalle von Melaminium-5-heptafluorpropyltetrazolat konnten aus einer Lösung von **21** in einer Ethylacetat/Ethanol/Wassermischung bei 4 °C im geschlossenen Behälter erhalten werden. Verbindung **21** kristallisiert mit einem Wasser- und einem Ethanolmolekül je Ionenpaar in der triklinen Raumgruppe *P*-1. In der Zelle mit den Abmessungen  $a = 4.9811(3)$  Å,  $b = 9.1480(5)$  Å,  $c = 19.117(1)$  Å,  $\alpha = 94.953(5)^\circ$ ,  $\beta = 94.202(5)^\circ$  und  $\gamma = 96.179(4)$  kristallisieren zwei Formeleinheiten  $\mathbf{21} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ . Die berechnete Dichte bei 200 K beträgt  $1.654 \text{ g/cm}^3$  und die Zelle hat ein Volumen von  $859.80(9) \text{ \AA}^3$ . Die molekulare Einheit ist in Abbildung 43 als Ortep Darstellung abgebildet.



**Abbildung 43: Molekulare Einheit von Melaminium-5-heptafluorpropyltetrazolat als Ortep Darstellung. Alle Nichtwasserstoffatome werden dargestellt als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.**

Im Anion sind keine auffälligen Bindungslängen oder Winkel. Der Ring besitzt einen maximalen Torsionswinkel von  $2.049^\circ$  und ist somit nahezu planar. Die NN-Bindungslängen sind, wie bereits oft gefunden, zwischen den N2-Positionen kürzer ( $1.306(7)$  Å) als zwischen den N1-N2-Positionen ( $1.346(7)$  Å). Die CN-Bindungslängen im Ring sind durchschnittlich  $1.335$  Å. Diese Werte sprechen alle für eine Delokalisierung der negativen Ladung im Ring. Auch die restlichen Bindungen liegen im erwarteten Bereich für eine Heptafluorpropylgruppe.<sup>65</sup>

Die Lösemittelmoleküle zeigen keine Auffälligkeiten. Alle Wasserstoffatome sind gefunden und isotrop verfeinert worden. Der HOH-Winkel im Wassermolekül beträgt  $103(9)^\circ$ . Im Ethanol ist der Winkel C12-C11-O11 bei  $114(1)^\circ$  und der Winkel C11-O11-H11 bei  $107(5)^\circ$ .

Im Kation liegen alle Atome nahezu in einer Ebene. Der maximale Torsionswinkel im Ring beträgt  $4.1^\circ$ . Zu den  $\text{NH}_2$ -Gruppen wird ein maximaler Torsionswinkel von  $2.1^\circ$  gebildet. Auch die Wasserstoffatome liegen in der Ebene des restlichen Moleküls. Die Summe aller Winkel die durch die Stickstoffatome der  $\text{NH}_2$ -Gruppen zu den gebundenen H- bzw C-Atome gebildet werden ergeben  $360.00^\circ$  bzw.  $359.98^\circ$ . Beim N10-Atom ist die planare  $\text{NH}_2$ -Gruppe mit  $6.13^\circ$  aus der Ebene, welche von Melaminring gebildet wird, verdreht. Die beiden anderen  $\text{NH}_2$ -Gruppen sind in der durch den Ring gebildeten Ebene.

Im Melaminring sind die Bindungslängen leicht unterschiedlich. Die Atomabstände der Kohlenstoffatome zum protonierten Stickstoffatom N5 beträgt im Schnitt  $1.360 \text{ \AA}$ . Die Bindungslängen zwischen den Atomen C5-N6 und C7-N7 beträgt im Schnitt  $1.325 \text{ \AA}$  und ist somit verkürzt im Vergleich zu den zuvor gefundenen Bindungslängen. Den zweitlängsten Atomabstand zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Stickstoffatom im Ring findet man zum Atom C6, welches in para-Stellung zum protonierten Stickstoffatom steht. Die Bindungslänge zu den benachbarten Stickstoffatomen beträgt durchschnittlich  $1.359 \text{ \AA}$ . Die Atomabstände der Ring-C-Atome zu den N-Atomen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen liegen im Bereich von  $1.311(9) \text{ \AA}$  (C7-N10) und  $1.329(9) \text{ \AA}$ . Es ist keine Tendenz in Zusammenhang mit dem H5-Atom zu erkennen.

In der Kristallstruktur von Melaminium-5-heptafluorpropyltetrazolat Monohydrat Monoethanol werden zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen, gerade zwischen den Lösemittelmolekülen und dem Kation gefunden. In folgender Tabelle sind einige ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen aufgelistet.

**Tabelle 25: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen im Kristallsystem von Melaminium-5-heptafluorpropyltetrazolat Monohydrat Monoethanol.**

D-H	a(D-H) Å	d(H...A) Å	$\angle$ (D-H...A) °	d(D...A) Å	A
O12-H12A	0.732	2.267	174.07	2.996	O11
O12-H12B	0.881	1.986	158.88	2.825	O11 [x-1, y, z]
N10-H10B	0.894	2.042	160.11	2.898	O12 [x+1, y, z]
N10-H10A	0.845	2.151	159.65	2.957	N4 [x, y+1, z]
N5-H5	0.967	1.897	149.18	2.771	O12 [x+1, y, z]
N8-H8A	0.956	2.036	154.78	2.929	N2 [x+1, y, z]
N8-H8A	0.956	2.523	123.82	3.157	N3 [x+1, y, z]
O11-H11	0.930	1.840	167.60	2.755	N1
N9-H9A	0.815	2.163	161.94	2.949	N3 [-x, -y+1, -z+1]

#### 2.6.2.4 NMR-Spektroskopie von den Melaminium-5-perfluoralkyltetrazolaten

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind die Verschiebungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen als leicht verbreiterte Signale bei 7.71 ppm für **19**, bei 7.73 ppm für **20** und bei 7.71 ppm für **21** zu finden. Die Signale besitzen eine Halbwertsbreite im Bereich von 7.4 Hz bis 9.2 Hz. Die Signale der am Melaminring gebundenen Wasserstoffatome sind in  $d_6$  DMSO nicht zu sehen.

Für die Kohlenstoffatome liegen die Signale des Kations als Singulett bei 160.0 ppm für das Melaminium-5-trifluormethyltetrazolat und das Melaminium-5-pentafluorethyltetrazolat sowie bei 159.6 ppm für das Melaminium-5-heptafluorpropyltetrazolat. Es werden keine weiteren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für das Kation gefunden, da in Lösung das Proton am Melaminring schnell austauscht und somit keine Atome im Ring unterschieden werden können. Die Signale für die Anionen liegen im Bereich der bereits diskutierten Tetrazolate.

Zur Bestimmung der Verschiebungen im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum wurde als Beispiel das Melaminium-5-pentafluorpropyltetrazolat gemessen. Die Signale der Tetrazolatstickstoffatome liegen bei 12.6 ppm (N2-Position) und -59.0 ppm (N1-Position). Diese beiden Werte entsprechen in etwa den bereits zuvor gefundenen Verschiebungen für andere 5-Pentafluorethyltetrazolate (z.B. Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (12.2 ppm/ -59.3 ppm)). Es ist davon auszugehen, dass sich die Werte der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen der Kationen nicht sehr deutlich aufgrund der unterschiedlichen Anionen verschieben werden. Die Verschiebungen der Ringstickstoffatome des Melaminiumkations liegen bei -230.0 ppm und die der  $\text{NH}_2$ -Gruppen bei -291.6 ppm. Die Zuordnung der Signale wurde aufgrund von literaturbekannten Melaminverbindungen durchgeführt. Das als Festkörper-NMR aufgenommene  $^{15}\text{N}$ -Spektrum der Neutralverbindung

liefert Signale bei -208.8 ppm und -211.0 ppm für die Ringstickstoffatome und im Bereich von -291.4 ppm bis -298.7 ppm die Signale der NH<sub>2</sub>-Gruppen.<sup>114</sup> Diese Ergebnisse stimmen ebenfalls mit anderen substituierten Melaminverbindungen überein.<sup>115</sup>

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum liegt das Signal für die drei Fluoratome in **19** als Singulett bei -59.33 ppm. In **20** sind die Verschiebungen der Fluoratome bei -83.94 ppm (t, 3F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 3.0 Hz, CF<sub>3</sub>) und bei -110.61 ppm (q, 2F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 3.0 Hz, CF<sub>2</sub>). Verbindung **21** hat wie erwartet drei Signale. Diese liegen bei -79.60 ppm (CF<sub>3</sub>), -108.39 ppm (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) und bei -126.34 ppm (CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). Das Signal der CF<sub>3</sub>-Gruppe spaltet infolge der <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> und <sup>4</sup>J<sub>FF</sub>-Kopplung in ein Triplett von Triplets auf. Die Kopplungskonstanten betragen 9.2 Hz und 1.0 Hz. Die beiden anderen Signale zeigen Multipletts.

#### 2.6.2.5 *Physikalisch - chemische Eigenschaften von Melaminium-5-perfluoralkyl-tetrazolaten*

Es handelt sich bei den Verbindungen **19-21** um farblose, nicht hygroskopische Verbindungen die über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur an Luft lagerfähig sind. Sie sind gut in Wasser, Ethanol und Methanol löslich. In Ethylacetat und Isopropanol ist die Löslichkeit auch in der Wärme sehr gering.

In der DSC wurden pulverförmige getrocknete Substanzen vermessen. Für die Verbindungen **19-21** findet man Schmelzpunkte von 144 °C (**19**), von 116 °C (**20**) und von 101 °C (**21**). Die Zersetzungspunkte liegen bei 268 °C (**19**), 239 °C (**20**) und 242 °C (**21**).

Die Verbindungen wurden auch auf ihre Empfindlichkeit gegenüber Reibung, Schlag und elektrostatischer Entladung (ESD) getestet. Die Werte dieser Tests sind mit den Ergebnissen der DSC-Thermographie in Tabelle 26 aufgelistet.

*Tabelle 26: Übersicht über die physikalisch-chemischen Eigenschaften von den Melaminiumsalzen 19-21.*

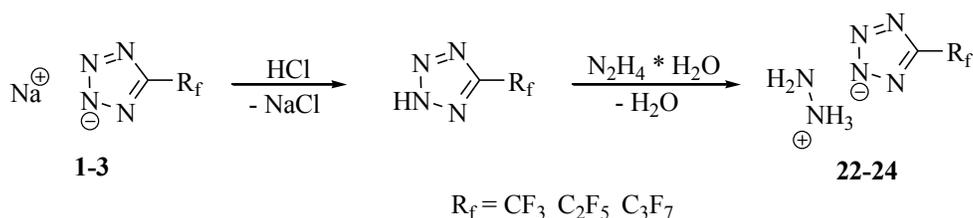
	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
Reibeempfindlichkeit [N]	> 324	> 252	> 288
Schlagempfindlichkeit [J]	> 100	> 100	> 100
ESD [J]	> 0.6	> 0.5	> 0.5
Zersetzungspunkt [°C]	268	239	242
Schmelzpunkt [°C]	144	116	101

## 2.7 Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolat (22-24)

Es wurden Hydrazinium-5-trifluormethyltetrazolat (**22**), Hydrazinium-5-pentafluorethyltetrazolat (**20**) und Hydrazinium-5-heptafluorethyltetrazolat (**23**) über zwei unterschiedliche Wege Synthetisiert. Aufgrund fehlender Daten der Verbindungen wurden auch analytische Untersuchungen durchgeführt.

### 2.7.1 Darstellung von Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolat

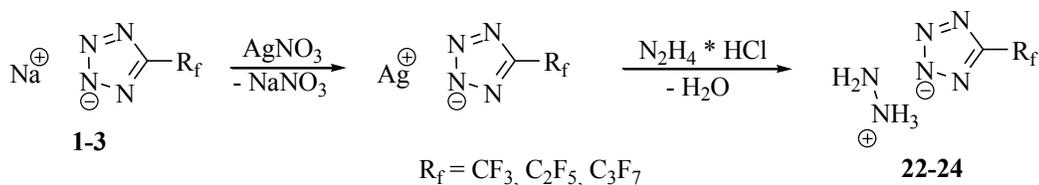
Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolat kann auf zwei unterschiedliche Synthesewege aus Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat hergestellt werden. Ein möglicher Syntheseweg ist die Reaktion zu der korrespondierenden Neutralverbindung und anschließender Reaktion mit Hydrazin Monohydrat. Hierfür wird das Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat mit einer wässrigen HCl-Lösung neutralisiert und das hergestellte 5-Perfluoralkyltetrazol mit Ether aus der wässrigen Phase extrahiert. Nach dem Waschen der organischen Phase mit Wasser wird Hydrazin Monohydrat zugegeben. Nach Entfernen des gesamten Lösungsmittels kann das Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden. In Schema 16 ist die Reaktion schematisch dargestellt.



*Schema 16: Synthese von Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolat aus dem Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat über die Neutralverbindung mit Hydrazin Monohydrat.*

Die zweite Möglichkeit zur Darstellung der Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolate ist die Reaktion der Natriumtetrazolate mit Silbernitrat zu den korrespondierenden Silbertetrazolaten und anschließender Umsetzung mit Hydrazin Hydrochlorid. Hierfür wird Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von  $\text{AgNO}_3$  versetzt. Das ausfallende Silbertetrazolat wird abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Der Rückstand wird anschließend in einer Wasser/Methanol-Mischung aufgenommen und mit Hydrazin Hydrochlorid versetzt. Das in Methanol gering lösliche Silbertetrazolat reagiert mit dem Hydrochlorid und

unlösliches Silberchlorid fällt aus. Das Produkt kann durch abfiltrieren des AgCl-Niederschlags und anschließendem Entfernen des Lösungsmittel als farbloser Feststoff isoliert werden.



*Schema 17: Darstellung von Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolat mit Hydrazin Hydrochlorid. Als Startmaterial wird das korrespondierende Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat eingesetzt, welches mit AgNO<sub>3</sub> im ersten Schritt zum Silbertetrazolat reagiert.*

Alle Reaktionen in denen Hydrazin in Verbindung mit Silber(I)salzen auftrat mussten unter Ausschluss von Licht in kurzer Zeit durchgeführt werden. Problem ist die Reaktion von den Silbersalzen laut Literatur.<sup>63</sup>

## 2.7.2 Analytische Daten der Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolate

Die Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolate wurde mittels <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N und <sup>19</sup>F-NMR charakterisiert. Die Verbindungen **22** und **24** wurden desweiteren mittels DSC-Thermographie sowie IR- und Ramanspektroskopie untersucht. Von den Verbindungen **22-24** konnte desweiteren noch eine Elementaranalyse mit unterschiedlichem Wassergehalt erhalten werden.

### 2.7.2.1 NMR-Spektroskopie von Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolat

Im Protonenspektrum ist aufgrund des Austauschs der Protonen nur ein Signal zu finden. Diese liegen bei 6.66 ppm für das Hydrazinium-5-trifluormethyltetrazolat, bei 6.56 ppm für das Hydrazinium-5-pentafluorethyltetrazolat und bei 6.52 ppm für das Hydrazinium-5-heptafluorpropyltetrazolat. Diese Werte liegen im Bereich von anderen Hydraziniumtetrazolaten.<sup>116,117</sup> Da die Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolate stark hygroskopisch sind, können alle gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Proben Wasser enthalten. Die Verschiebung kann somit bei wasserfreien Proben oder Proben mit einem unterschiedlichen Wassergehalt von den gefundenen Messwerten abweichen.

Die Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind vergleichbar mit den zuvor untersuchten korrespondierenden 5-Perfluoralkyltetrazolaten. Eine Übersicht über alle Signale ist in folgender Tabelle aufgelistet.

**Tabelle 27: Übersicht über die Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR in ppm von den Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolaten in  $d_6$  DMSO mit Angabe der CF-Kopplungskonstanten.**

Verbindung	Kohlenstoffatom	Verschiebung	$^1J_{CF}$ -Kopplung	$^2J_{CF}$ -Kopplung
22	$\text{C}_{\text{Ring}}$	154.0 ppm	-	33.8 Hz (Quartett)
	$\text{CF}_3$	123.0 ppm	268.3 Hz (Quartett)	-
23	$\text{C}_{\text{Ring}}$	152.7 ppm	-	24.9 Hz (Triplet)
	$\text{CF}_2$	112.0 ppm	248.2 Hz (Triplet)	38.3 Hz (Quartett)
	$\text{CF}_3$	119.3 ppm	284.7 Hz (Quartett)	38.3 Hz (Triplet)
24	$\text{C}_{\text{Ring}}$	152.7 ppm	-	24.9 Hz (Triplet)
	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	114.2 ppm	251.1 Hz (Triplet)	31.6 Hz (Triplet)
	$\text{CF}_2\text{CF}_3$	109.0 ppm	264.5 Hz (Triplet)	37.4 Hz (Sextett)
	$\text{CF}_3$	118.2 ppm	287.5 Hz (Quartett)	34.5 Hz (Triplet)

In den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **22-24** liegen die Signale für die N1-Position im Tetrazolatring bei -61.9 ppm (**22**), -61.3 ppm (**23**) und -61.2 ppm (**24**). Die Verschiebungen der N2-Ringposition liegen bei 10.4 ppm (**22**), 8.3 ppm (**23**) und 7.8 ppm (**24**). Diese Verschiebungen liegen im Vergleich zu den zuvor gefundenen Signalen in den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren der korrespondierenden 5-Perfluoralkyltetrazolaten leicht zu hohem Feld verschoben. Die Signale für die Hydrazinkationen liegen bei -332.4 ppm (Hydrazinium-5-trifluormethyltetrazolat), -332.0 ppm (Hydrazinium-5-pentafluorethyltetrazolat) und 332.0 ppm (Hydrazinium-5-heptafluorpropyltetrazolat). Die Werte liegen im Bereich vom Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat in dem das  $^{14}\text{N}$ -NMR-Signal bei -333 ppm gemessen wurde.<sup>118</sup>

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal liegt für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe des Hydrazinium-5-trifluormethyltetrazolat als Singulett bei -60.29 ppm. Im Hydrazinium-5-pentafluorethyltetrazolat werden Verschiebungen von -81.13 ppm (Triplet) für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe und von -110.83 ppm (Quartett) für die  $\text{CF}_2$ -Gruppe gefunden. Die  $\text{CF}_3$ -Gruppe von **24** liegt als Triplet bei -80.41 ppm. Die  $\text{CF}_2$ -Gruppe benachbart zum Tetrazolatring besitzt ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal bei -108.96 ppm. Das dritte Fluorsignal liegt bei -127.14 ppm. Die Verschiebungen der  $\text{CF}_2$ -Gruppen bilden durch die Kopplungen zu den anderen Multipletts.

### 2.7.2.2 *Physikalisch - chemische Eigenschaften von Hydrazinium-5-perfluoralkyl-tetrazolaten*

Die Hydrazinium-5-perfluoralkyltetrazolate (**22-24**) sind extrem stark hygroskopische Verbindungen die sehr gut in Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Acetonitril und Ethylacetat löslich sind. An Luft ziehen die trockenen Substanzen innerhalb von wenigen Minuten Wasser und bilden eine dickflüssige Substanz. Im trockenen Zustand handelt es sich bei den Substanzen **22-24** um farblose Feststoffe.

Bereits beim abwiegen der Proben für die DSC-Thermographie haben die Substanzen Wasser gezogen. Beim Hydrazinium-5-pentafluorethyltetrazolat war dieser Effekt so groß, das eine sinnvolle Bestimmung der Zersetzungstemperatur nicht möglich war. Für Hydrazinium-5-trifluormethyltetrazolat wurde eine Zersetzungstemperatur von 233 °C und für Hydrazinium-5-heptafluorpropyltetrazolat eine Zersetzungstemperatur von 226 °C gefunden. Die Schmelzpunkte wurden zusätzlich mit einem Schmelzpunktmessgerät überprüft. Die Schmelzpunkte sind in etwa bei 73 °C (**22**) und bei 60-65 °C (**24**).

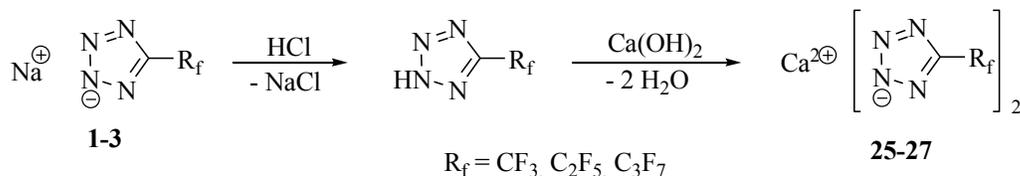
Die Empfindlichkeiten wurden aufgrund der stark wasserziehenden Eigenschaften nicht getestet.

## 2.8 Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolat) (25-27)

Neben den stickstoffreichen Salzen der 5-Perfluoralkyltetrazolate wurden einige Metallsalze dargestellt. Hierzu zählen das Calciumbis(5-trifluormethyltetrazolat) (**25**), das Calciumbis(5-pentafluorethyltetrazolat) (**26**) und das Calciumbis(5-heptafluorethyltetrazolat) (**27**). Bis heute sind keine Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolate) in der Literatur bekannt. Bekannt sind einige Calciumtetrazolate die zum Beispiel im Bereich von Laserbeschriftung verwendet werden.<sup>119,120</sup>

### 2.8.1 Darstellung von Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolat)

Ausgehend vom korrespondierenden Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat werden die Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolate) hergestellt. Das Natriumsalz wird hierfür mit einer wässrigen HCl-Lösung neutralisiert, mit Ether extrahiert und anschließend in einer Wasser/Ethanol/Ether-Mischung mit Calciumhydroxid umgesetzt. Das Produkt kann durch Entfernen des Lösemittels als weißer Feststoff erhalten werden.



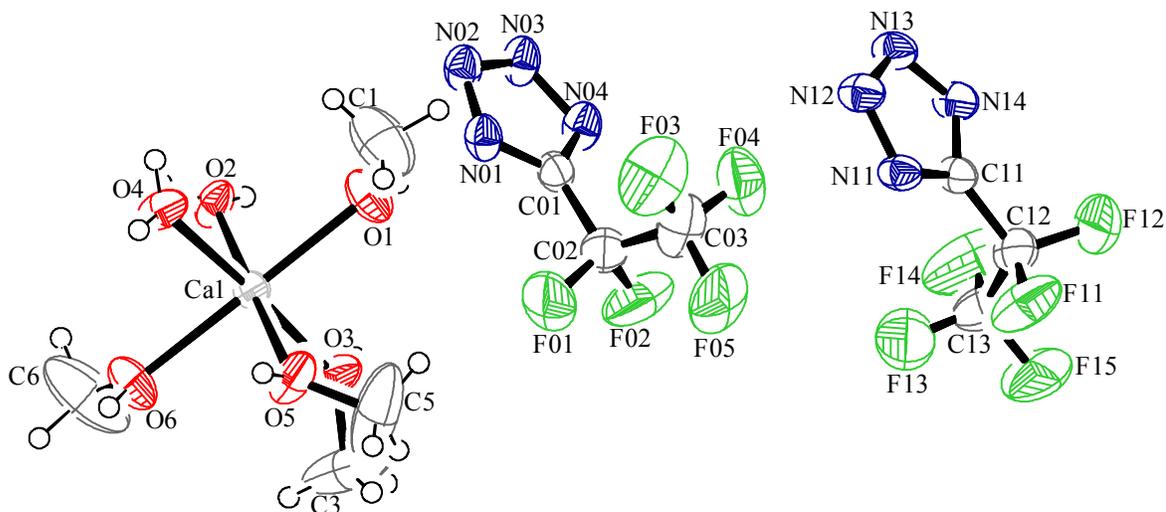
*Schema 18: Synthese von Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolat) aus dem Natrium-5-perfluoralkyl-tetrazolat über die Neutralverbindung mit Calciumhydroxid.*

### 2.8.2 Analytische Daten der Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolate)

Die Verbindungen **25**, **26** und **27** wurden mittels Multikern NMR-Spektroskopie (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>19</sup>F-NMR), DSC-Thermographie sowie IR- und Ramanspektroskopie untersucht. Desweiteren wurden Elementaranalysen und Messungen der Dichte durchgeführt. Von Verbindung **26** konnte eine Kristallstruktur als **26** · 2 H<sub>2</sub>O · 4 CH<sub>3</sub>OH erhalten werden.

### 2.8.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *Calciumbis(5-pentafluorethyltetrazolat) Dihydrat Tetramethanol*

Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung von **26** in wasserhaltigem Ethanol durch langsames verdunsten des Lösungsmittel erhalten werden. Calciumbis(5-pentafluorethyltetrazolat) kristallisiert mit zwei Wasser- und vier Methanolmolekülen je Ionenpaar in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle aus. Die Abmessungen der Elementarzelle sind  $a = 9.5390(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.0094(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.5536(8) \text{ \AA}$  und die Winkel sind  $\alpha = 81.447(4)^\circ$ ,  $\beta = 71.039(4)^\circ$  und  $\gamma = 78.687(4)^\circ$ . Die berechnete Dichte beträgt  $1.497 \text{ g/cm}^3$  bei einem Zellvolumen von  $1283.2(1) \text{ \AA}^3$ . In Abbildung 44 ist die molekulare Einheit von **26** abgebildet.



**Abbildung 44: Molekulare Einheit von *Calciumbis(5-pentafluorethyltetrazolat) Dihydrat Tetramethanol*. Die Nichtwasserstoffatome werden als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen im Ethanol wurden berechnet, alle anderen gefunden und isotrop verfeinert.**

Die Anionen weisen keine Auffälligkeiten auf. Die Bindungslängen im Ring deuten alle auf eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen hin, da diese zwischen einer typischen CN/NN-Einfachbindung und einer CN/NN-Zweifachbindung liegen.<sup>63</sup> Die NN-Bindungslänge ist zwischen den N2-Positionen im Ring ( $1.307 \text{ \AA}$ ) kürzer als zwischen der N1- und N2-Position ( $1.344 \text{ \AA}$ ). Die mittlere CN-Bindungslänge im Ring beträgt  $1.325 \text{ \AA}$ . Die Fluorketten zeigen ebenfalls Bindungslängen im bereits zuvor bei anderen 5-Perfluoralkyltetrazolaten gefundenen Bereich.

Das Calcium ist nicht durch die Anionen koordiniert, sondern oktaedrisch von zwei Wasser- und vier Methanolmolekülen umgeben. Alle Lösemittelmoleküle koordinieren über die Sauerstoffatome zu dem Calcium. Die Wassermoleküle liegen nicht direkt gegenüber sondern nebeneinander. Der Ca-O-Abstand liegt zwischen 2.299(3) Å und 2.310(3) Å zu dem Wassermolekülen und 2.326(3) Å und 2.337(3) Å zu den Methanolmolekülen. Der Abstand zu den Wassermolekülen ist im Vergleich zu dem Calcium-Methanol-Abstand verkürzt. Die O-Ca-O-Winkel liegen im Bereich zwischen 87.0(1)° und 93.6(1)°.

Da die Ellipsoide der Kohlenstoffatome im Methanol stark vergrößert sind konnten keine Wasserstoffe gefunden werden. Die in der Lösung gezeigten Wasserstoffatome (Abbildung 44) wurden nicht gefunden sondern an das Kohlenstoffatom des Methanols heran gerechnet. Alle an ein Wassermolekül gebundenen Wasserstoffatome wurden gefunden und isotrop verfeinert.

Ausgehend von den Wassermolekülen werden einige Wasserstoffbrückenbindungen zu den Stickstoffatomen der Tetrazolate gefunden. Auch mit den Sauerstoffatomen des Methanols als Donor werden Wasserstoffbrücken zu den Stickstoffatomen der Tetrazolate gebildet. Einige dieser Wasserstoffbrücken werden in Tabelle 28 aufgelistet.

**Tabelle 28: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen im Kristallsystem von Calciumbis(5-pentafluorethyltetrazolat) Dihydrat Tetramethanol.**

D-H	a(D-H) Å	d(H...A) Å	$\angle$ (D-H...A) °	d(D...A) Å	A
O1-H1	0.691	2.073	177.08	2.764	N01
O2-H2A	0.787	2.085	164.09	2.851	N12 [x+1, y, z]
O2-H2B	0.868	1.960	173.74	2.825	N02 [-x+1, -y+1, -z+2]
O3-H3	0.762	2.020	166.66	2.767	N11 [x+1, y, z]
O4-H4A	0.898	1.996	162.17	2.865	N03 [x, y+1, z]
O4-H4B	0.783	2.048	178.44	2.831	N13 [-x+1, -y+1, -z+2]
O5-H5	0.851	1.914	168.81	2.754	N04 [x, y+1, z]
O6-H6	0.824	1.926	165.92	2.732	N14 [x+1, y+1, z]

### 2.8.2.2 NMR-Spektroskopie von Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolat)

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **25** findet man das Signal des Ringkohlenstoffatoms bei 154.1 ppm als Quartett mit einer Kopplungskonstante von 34.0 Hz. Das Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe liegt bei 123.0 ppm (Quartett,  $^1J_{\text{CF}}$  268.1 Hz). Für das Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolat) liegen die Verschiebungen bei 112.2 ppm ( $\text{CF}_2$ ), 119.4 ppm ( $\text{CF}_3$ ) und 152.8 ppm ( $\text{C}_{\text{Ring}}$ ). In **27** sind die Verschiebungen der Perfluoralkylkette bei 109 ppm ( $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), bei 114.2 ppm ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ) und bei 118.2 ppm ( $\text{CF}_3$ ). Das Signal des Kohlenstoffatoms im Ring befindet sich

als Triplett bei 152.8 ppm. Alle Verschiebungen mit dazugehörigen Kopplungen können dem experimentellen Teil entnommen werden.

Die Verschiebungen der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale der Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolate) liegen im Bereich von 13.2 ppm (**25**) bis 14.3 ppm (**27**) für die N2-Position. Die Signale der N1-Position liegen zwischen -60.1 ppm (**25**) und -57.5 ppm (**27**). Mit steigendem Fluorgehalt verschieben sich die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale zu tiefen Feld. Dieser Trend wurde auch schon in anderen 5-Perfluoralkyltetrazolaten nachgewiesen.

Calciumbis(5-trifluormethyltetrazolat) hat im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -60.20 ppm. Für Calciumbis(5-pentafluorethyltetrazolat) liegt ein Triplett bei 83.98 ppm und ein Quartett bei -110.47 ppm. Das Triplett resultiert von den Fluoratomen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe, welche durch die  $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplung zu den zwei Fluoratomen der  $\text{CF}_2$ -Gruppe entsteht. Die gleiche Kopplung ist auch verantwortlich für das Quartett der  $\text{CF}_2$ -Fluoratome. Die Kopplungskonstante beträgt 2.2 Hz. In **27** liegen die drei erwarteten Signale bei -80.67 ppm ( $\text{CF}_3$ ), -109.14 ppm ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ) und -127.29 ppm ( $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ). Fluor-Fluor-Kopplungen finden statt, jedoch kann nur ein Triplett erkannt werden. Alle anderen Signale spalten in Multipletts auf. Das Triplett kann eindeutig der  $\text{CF}_3$ -Gruppe zugewiesen werden.

### 2.8.2.3 *Physikalisch - chemische Eigenschaften von Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolat)*

Bei den Verbindungen **25**, **26** und **27** handelt es sich um schwach hygroskopische Substanzen, welche nur unter Einwirkung von Wärme (ca. 190 °C) ihre Wassermoleküle abspalten. Die Substanz kann in geschlossenen Behältern über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur gelagert werden. Alle Calciumsalze sind gut in Wasser und Alkoholen wie Methanol oder Ethanol löslich. Auch in Acetonitril oder Aceton sind die Substanzen gut in Lösung zu bekommen. Die Verbindungen wurden alle als unterschiedliche Hydrate vermessen. Verbindung **25** liegt mit 3.7  $\text{H}_2\text{O}$  pro Calcium vor und **26** und **27** als Trihydrat. Alle unten angegebenen Werte beziehen sich auf diese Substanzen.

Untersucht wurde die thermische Stabilität mittels DSC-Untersuchungen. Die Thermogramme zeigen Dehydrierungspunkte von 163 °C für Calciumbis(5-trifluormethyltetrazolat), 189 °C für Calciumbis(5-pentafluorethyltetrazolat) und 177 °C für Calciumbis(5-heptafluorpropyltetrazolat). Die Substanzen zersetzen sich ab einer Temperatur von 288 °C (**25**), 262 °C (**26**) und 270 °C (**27**). Alle drei Verbindungen besitzen keinen Schmelzpunkt.

Neben der thermischen Stabilität wurde die Stabilität gegen über Reibung und Schlag untersucht. Bei der Untersuchung hat keine Substanz auf eine Reibung von 360 N und einem Schlag mit einer Energie 100 J reagiert. Ursache für die Unempfindlichkeit auf die verschiedenen Reizungen ist vermutlich das enthaltene Wasser in den Substanzen. In Tabelle 29 sind alle Empfindlichkeiten der Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolate) aufgelistet.

*Tabelle 29: Übersicht über die physikalisch-chemischen Eigenschaften von den Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolaten).*

	<b>25</b> · 3.7 H <sub>2</sub> O	<b>26</b> · 3 H <sub>2</sub> O	<b>27</b> · 3 H <sub>2</sub> O
Reibeempfindlichkeit [N]	> 360	> 360	> 360
Schlagempfindlichkeit [J]	> 100	> 100	> 100
Zersetzungspunkt [°C]	288	262	270
Dehydrierungspunkt [°C]	163	189	177

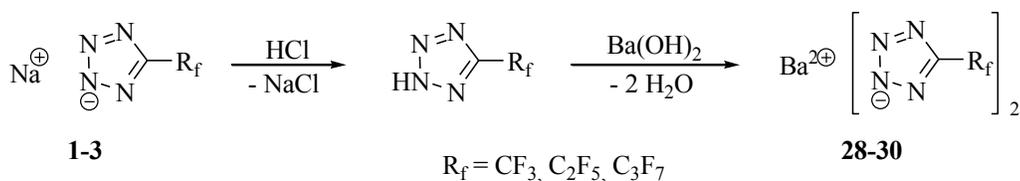
Die Dichten der Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolate) wurden mit einem Pyknometer bestimmt. Substanz **25** · 3.7 H<sub>2</sub>O besitzt eine Dichte von 1.827 g/cm<sup>3</sup> bei Raumtemperatur. Die Dichte von **26** · 3 H<sub>2</sub>O beträgt 1.913 g/cm<sup>3</sup> und von **27** · 3 H<sub>2</sub>O 1.871 g/cm<sup>3</sup>.

## 2.9 Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolat) (28-30)

Bislang sind in der Literatur keine Bariumsalze der 5-Perfluoralkyltetrazolate bekannt. Allgemein sind viele andere Tetrazolate mit Barium als Gegenion bekannt. Z. B. werden Barium-5,5'-bistetrazolate in der Pyrotechnik als Farbgeber benutzt.<sup>121,122</sup>

### 2.9.1 Darstellung von Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolat)

Die Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolate) werden analog den Calciumsalzen aus den Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten als Ausgangssubstanz dargestellt. Hierzu werden die Natriumsalze mit einer wässrigen HCl-Lösung neutralisiert, mit Diethylether aus der wässrigen Phase extrahiert und mit Wasser gewaschen. Zu der organischen Phase wird Ethanol sowie Wasser gegeben und mit einem leichten Unterschuss an Bariumhydroxid Octahydrat versetzt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und überschüssiges nicht deprotoniertes Perfluoralkyltetrazolat mit Diethylether aus dem Produkt gewaschen. Durch nochmaliges Trocknen unter reduziertem Druck werden die Substanzen als farbloser Feststoff erhalten. Die Substanzen werden als unterschiedliche Hydrate erhalten, in denen das Wasser nur bei von Temperaturen > 100 °C zu entfernen ist. Bei Temperaturen unter 100 °C ziehen alle drei Substanzen wieder spontan Wasser aus der Luft.



*Schema 19: Synthese von Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolat) aus dem Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat über die Neutralverbindung mit Bariumhydroxid Octahydrat.*

### 2.9.2 Analytische Daten der Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolate)

Bislang sind keine analytischen Daten von Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolaten) in der Literatur bekannt. Es wurden <sup>13</sup>C und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von den Verbindungen **28-30** aufgenommen. Vom Bariumbis(5-trifluormethyltetrazolat) wurde zusätzlich ein <sup>14</sup>N-NMR-

Spektrum aufgenommen. Es wurden keine  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren aufgenommen, da keine besonderen Ergebnisse zu erwarten waren. Weitere Spektroskopie wie Raman und IR wurden ebenfalls durchgeführt. Die Reaktion auf Reibung, Schlag und elektrostatischer Entladung wurde nur bei Verbindung **28** getestet, da die anderen Substanzen zu stark hygroskopisch sind und somit die Ergebnisse nur wenig aussagekräftig sind. Eine DSC-Untersuchung wurde von allen drei Substanzen durchgeführt.

### 2.9.2.1 NMR-Spektroskopie von den Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolate)

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **28** zeigt zwei Quartetts. Das Signal bei 154.0 ppm stammt vom Kohlenstoffatom im Ring das Signal bei 123.3 ppm vom Kohlenstoffatom der  $\text{CF}_3$ -Gruppe. Die Signale sind aufgrund der Kohlenstoff-Fluorkopplung aufgespalten. In **29** findet man ein Tripletts von Quartetts für die  $\text{CF}_2$ -Gruppe bei 112.3 ppm, ein Quartett von Tripletts für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe bei 119.4 ppm und ein Tripletts für das Kohlenstoffatom im Tetrazolring bei 152.6 ppm. Für **30** sind vier Signale vorhanden. Diese Verschiebungen liegen bei 109.1 ppm ( $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), 114.2 ppm ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), 118.2 ppm ( $\text{CF}_3$ ) und bei 152.8 ppm ( $\text{C}_{\text{Ring}}$ ).

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR wurde wie erwartet für Bariumbis(5-trifluormethyltetrazolat) ein Singulett bei -60.02 ppm gefunden. Das Fluorsignal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe im Bariumbis(5-pentafluorethyltetrazolat) liegt bei -83.85 ppm, das Signal der  $\text{CF}_2$ -Gruppe bei -110.33 ppm. Die Signale spalten aufgrund der  $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplung zu den benachbarten CF-Gruppen in ein Quartett ( $\text{CF}_2$ ) und in ein Tripletts ( $\text{CF}_3$ ) auf. Die Kopplungskonstante beträgt 2.9 Hz. Im Bariumbis(5-heptafluorpropyltetrazolat) liegt die Verschiebung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe als Tripletts bei -80.51 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2.9 Hz. Die Signale der beiden  $\text{CF}_2$ -Gruppen sind in Multipletts aufgespalten und liegen bei -108.88 ppm ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ) und -127.05 ppm ( $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).

Ein  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum wurde ausschließlich für Verbindung **28** aufgenommen. Die Signale liegen mit 14 ppm ( $\text{N}_{2\text{Ring}}$ ) und -60 ppm ( $\text{N}_{1\text{Ring}}$ ) im Bereich aller zuvor diskutierten 5-Trifluormethyltetrazolate. Die  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren von **29** und **30** zeigten eine so starke Signalverbreiterung, dass keine Verschiebungen aus den Spektren abzulesen waren. Es wurden keine  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von den Bariumsalzen aufgenommen, da aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften der Substanzen **28-30** keine Anwendung als Oxidationsmittel in Täuschkörper möglich ist und deshalb auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde.

### 2.9.2.2 *Physikalisch - chemische Eigenschaften von Bariumbis(5-perfluoralkyl-tetrazolat)*

Für die Messung der physikalisch - chemische Eigenschaften wurden die Substanz **28** und **29** mit je 2.5 H<sub>2</sub>O und die Substanz **30** mit 3 Wassermolekülen verwendet. Alle hergestellten wasserfreien Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolate) sind stark hygroskopisch und können nicht an Luft gelagert werden, ohne dass diese Wasser aus der Luft aufnehmen. Das einmal gebundene Wasser kann bei Raumtemperatur auch nicht durch reduzierten Druck entfernt werden. In geschlossenen Behältern sind sie als Hydrate über einen längeren Zeitraum lagerfähig. An Luft ziehen **29** und **30** so viel Wasser, das diese nach einem Tag zu einer breiartigen Substanz werden. Verbindung **28** bleibt einige Tage an Luft mit ungefähren 2.5 H<sub>2</sub>O stabil. Löslich sind die Bariumsalze in Wasser sowie Alkoholen wie Ethanol und Methanol. In Acetonitril und Ethylacetat sind die Substanzen ebenfalls gut löslich.

Wie die DSC-Thermogramme zeigen, verlieren die Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolate) ihr Kristallwasser bei einer Temperatur von 129 °C (**28**), 105 °C (**29**) und 117 °C (**30**). Die Zersetzungspunkte liegen bei 322 °C (**28**), 272 °C (**29**) und 251 °C (**30**).

Die Sensitivität gegenüber Reibung, Schlag und elektrostatischer Entladung wurde nur bei Verbindung **28** getestet, da die anderen Substanzen zu stark hygroskopisch sind und somit die Ergebnisse nur wenig aussagekräftig sind. Bariumbis(5-trifluormethyltetrazolat) · 2.5 H<sub>2</sub>O zersetzt sich nicht mehr ab einer Reibungskraft von 252 N. Die Schlagempfindlichkeit ist bei 50 J und die ESD-Messung ergibt einen Grenzwert von 1.0 J.



### 3 FLUORHALTIGE MONOSUBSTITUIERTE TETRAZOLE UND TETRAZOLATE

Die zuvor beschriebenen 5-Perfluoralkyltetrazolate werden über die teuren bzw. schwer handhabbaren Perfluoralkylnitrile dargestellt. Jedoch sind günstigere und leichter handhabbare Startmaterialien als die Perfluoralkylnitrile für die Synthese von neuen stickstoffreichen Oxidationsmitteln für Täuschkörper von Vorteil. Aufgrund dessen wurde nach günstigen und gut erhältlichen Edukten gesucht.

In der Literatur sind viele fluorhaltige disubstituierte Tetrazole mit großen organischen Resten beschrieben, welche in der Medizin als Schmerzmittel oder Entzündungshemmer eingesetzt werden.<sup>123,124</sup> Anwendungen als Antiallergikum<sup>125,126</sup> sind bekannt und darüber hinaus besitzen manche dieser Verbindungen unter anderem angiotensin II antagonistische Eigenschaften.<sup>127,128,129</sup>

Da sich in den zuvor erwähnten Verbindungen der Anteil an Fluor und Stickstoff aufgrund der großen organischen Reste in Grenzen hält, mussten neue fluorhaltige Tetrazole synthetisiert werden. Von Vorteil wären fluorhaltige 5-monosubstituierte Tetrazole. Durch eine mögliche Deprotonierung können diese Verbindungen mit stickstoffreichen Kationen wie zum Beispiel den verschiedenen Guanidiniumderivaten kombiniert werden und so der Stickstoffanteil angehoben werden.

Auch hier sind in der Literatur einige Tetrazole bekannt, welche ebenfalls in der Medizin zum Einsatz kommen.<sup>130,131</sup> Nachteil der bereits bekannten Tetrazole ist die Größe der organischen Reste die häufig Molmassen von mehr als 2000 g/mol übersteigen, und nur einen sehr geringen Fluoranteil besitzen (< 3 %).

Hergestellt werden die monosubstituierten Moleküle durch Umsetzung von Nitrilen mit bereits vorhandenen großen organischen Resten und Natriumazid. Eine in der Literatur interessante Verbindung erscheint das 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol.<sup>132</sup> Beide Verbindungen enthalten eine interessante Menge Fluor (26.6 %) sowie auch Stickstoff (26.1 %), so dass eine weitere Untersuchung für die Anwendung als Oxidationsmittel in Täuschkörper gerechtfertigt ist. Beide monosubstituierten Verbindungen sind leicht deprotonierbar und somit leicht in ein Salz mit stickstoffreichen Kationen zu überführen.

Die beschriebene Synthese geht vom korrespondierenden Nitril mit Natriumazid und Ammoniumchlorid in Dimethylsulfoxid aus.<sup>133</sup> In der Literatur werden die Verbindungen ausschließlich zur weiteren Umsetzung mit organischen Verbindungen zu pharmazeutischen

Produkten verwendet. Eine weitere Methode zur Darstellung von 5-(3-Trifluormethylphenyl)-tetrazol wurde 2006 patentiert.<sup>134</sup> Dieses Jahr erschien eine weitere verbesserte Synthese indem das Nitril und Trimethylsilylazid mit Eisenacetat als Katalysator für eine verbesserte Ausbeute sorgen soll.<sup>135</sup> Beide Substanzen sind mittlerweile kommerziell in Grammeinheiten erhältlich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol (**31**) und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol (**32**) hergestellt und mittels Multikern NMR-Spektroskopie, Raman und IR-Spektroskopie, DSC-Thermographie und weiteren Analysemethoden untersucht.

Desweiteren wurde das 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol in das korrespondierende Tetrazolat überführt und mit stickstoffreichen Kationen kombiniert. Darüber hinaus wurden einige Metallsalze wie das Magnesiumbis-, Bariumbis- sowie Lithium(5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazolat) wurden hergestellt. Bis heute sind unseres Wissens keine Salze dieser Verbindung in der Literatur bekannt. Die Salze vom 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol wurden nicht weiter untersucht, da die Ausbeute schlecht und das Edukt deutlich teurer ist als das vom 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol. Die gebildeten Salze wurden ebenfalls mittels Multikern NMR-Spektroskopie, Raman und IR-Spektroskopie und weiteren Analysemethoden untersucht.

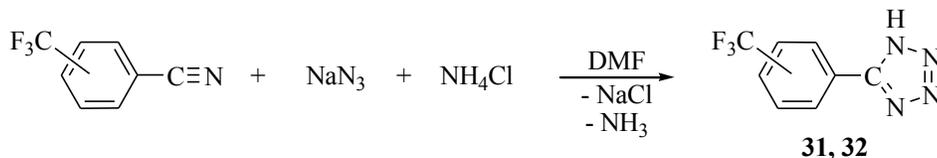
### **3.1 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol (**31**) und 5-(3-Trifluormethylphenyl)-tetrazol (**32**)**

Die Verbindungen 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol (**31**) und 5-(3-Trifluormethylphenyl)-tetrazol (**32**) wurden laut Literatur nur wenig analytisch untersucht. Aufgrund dessen wurden die Verbindungen **31** und **32** hergestellt und näher analytisch charakterisiert. Bislang sind vom 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol ein IR-Spektrum, ein <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sowie der Schmelzpunkt bekannt. Von Verbindung **32** sind lediglich der Schmelzpunkt, ein Massenspektrum und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum veröffentlicht.<sup>132</sup>

#### **3.1.1 Darstellung von 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol**

Fluorhaltige monosubstituierte Tetrazole wie das 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol (**31**) und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol (**32**) können aus den korrespondierenden Nitrilen mit

Natriumazid und Ammoniumchlorid in Dimethylformamid nach 3 Tagen bei 130 °C erhalten werden. Hierfür muss die Suspension nach 3 Tagen abfiltriert und das DMF entfernt werden. Der Rückstand wird in 1N wässriger HCl aufgenommen und mit Diethylether ausgeschüttelt. Noch vorhandenes Ammonium-5-(4/3-Trifluormethylphenyl)tetrazolat (kein vollständiges Entweichen vom Ammoniak) wird durch die Säure in das entsprechende Tetrazol überführt, welches sich in der organischen Phase löst. Nach dem Trocknen der organischen Phasen wird das Produkt durch Entfernen des Lösungsmittels als farblos/leicht beiger Feststoff erhalten.



*Schema 20: Synthese von 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol (31) und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol (32) aus dem korrespondierenden Nitril mit Natriumazid und Ammoniumchlorid in Dimethylformamid.*

Die Ausbeuten betragen für 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol 54 % und für 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol 60 %.

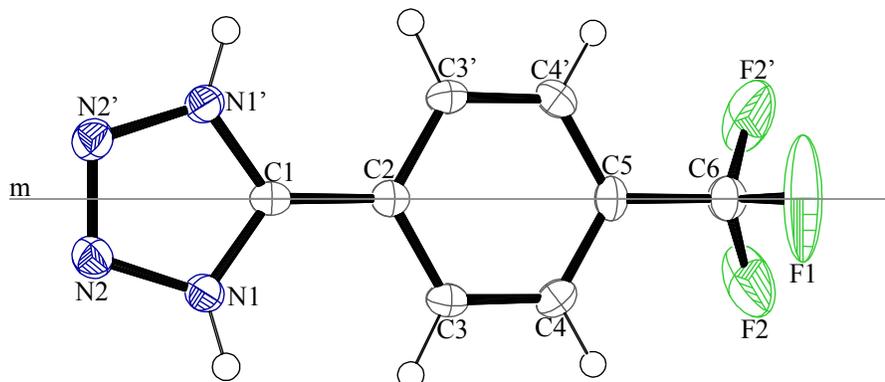
### 3.1.2 Analytische Daten der 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazole und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazole

Da in der Literatur nur wenig Analytik von 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol existieren, wurden weitere Untersuchungen zu diesen Verbindungen durchgeführt. Neben den  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten wurden die Verbindungen mittels IR- und Ramanspektroskopie, Elementaranalyse, Massenspektrometrie und Thermoanalyse untersucht. Auch konnte die Kristallstruktur von **31** erhalten werden.

#### 3.1.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol

Aus einer Lösung von **31** in Acetonitril konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch langsames verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur gewonnen werden. 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcm* mit 4 Molekülen in der Elementarzelle, wobei die asymmetrische Einheit nur durch das halbe Molekül gebildet wird. Eine Spiegelebene (m) ist in Abbildung 45 angedeutet.

Die Abmessungen der Elementarzelle sind  $a = 4.6685(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.3655(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.7203(4) \text{ \AA}$ . Das Volumen der Zelle beträgt  $833.41 \text{ \AA}^3$  bei 200 K. Die berechnete Dichte liegt bei  $1.707 \text{ g/cm}^3$ .



**Abbildung 45:** Moleküleinheit von 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol als Ortep Darstellung. Alle Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome sind gefunden. Die Wasserstoffatome am N1 und N1' sind je nur zu 50 % vorhanden und werden aufgrund der vorhandenen Spiegelebene (m) aufeinander abgebildet.

Die abgebildeten Wasserstoffatome sind alle gefunden und isotrop verfeinert worden. Das Wasserstoffatom am N1-Stickstoffatom ist nur zur Hälfte besetzt und wird durch die vorhandene Spiegelebene dupliziert. In der Summe besitzt der Tetrazolring insgesamt ein Wasserstoffatom. Die Verbindung ist mit einem Wasserstoffatom am Tetrazolring somit neutral. Neben dem Wasserstoffatom des Tetrazolrings sind alle Atome, welche auf der angedeuteten Spiegelebene liegen, nur zur Hälfte besetzt. Es handelt sich hierbei um die Atome C1, C2, C5, C6 und F1.

Die CN-Bindungslängen sind im Tetrazolring  $1.329(3) \text{ \AA}$  lang. Dieser Wert weicht nicht von den in den zuvor diskutierten Tetrazolaten gefundenen Atomabständen ab. Die N1-N2-Bindungslänge beträgt  $1.357(4) \text{ \AA}$  und die N2-N2-Bindungslänge  $1.300(5) \text{ \AA}$ . Ähnlich wie bei den Tetrazolaten der 5-Perfluoralkyltetrazolaten ist die Bindung zwischen den N2-Positionen im Ring im Vergleich zur Bindung N1-N2 verkürzt. Ein Einfluss des Protons auf die Bindungslängen kann nicht erkannt werden, da sich das Proton statistisch auf die beiden N1-Stickstoffatome verteilt und sich dadurch keine Unterscheidbarkeit ergibt.

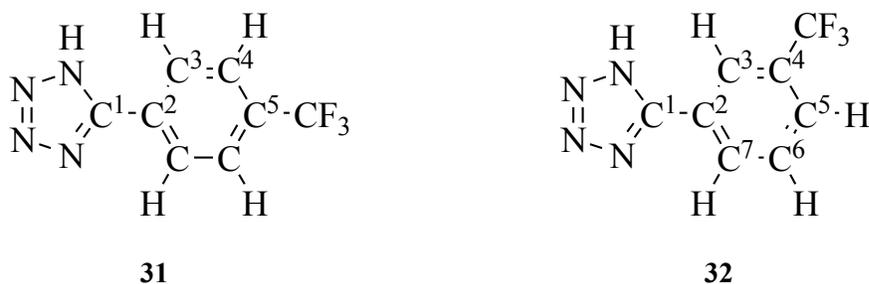
Die Bindungslänge zwischen den beiden Ringen beträgt  $1.463(6) \text{ \AA}$  (C1-C2). Die Bindungslängen im Benzolring und die Bindungslängen in der Trifluormethylgruppe entsprechen in etwa denen im Edukt gefundenen Bindungslängen.<sup>136</sup>

Im Molekül wird ausschließlich eine Wasserstoffbrückenbindung gefunden. Sie wird von dem Stickstoffatom N1 über das H1-Wasserstoffatom zu einem N1-Atom einer benachbarten Einheit

gebildet ( $x, -y+1/2, -z+1$ ). Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt 2.762 Å. Der Winkel  $N1-H1 \cdots N1(x, -y+1/2, -z+1)$  beträgt 168°.

### 3.1.2.2 NMR-Spektroskopie vom 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol

Zur übersichtlicheren und leichteren Zuordnung der Signale sind in Abbildung 46 die entsprechenden Atome mit Nummern gekennzeichnet. Die Nummerierung wird auch für die folgenden Tetrazolate verwendet.



*Abbildung 46: Nummerierung der Verbindungen für die Zuordnung der NMR-Signale. Abgebildet ist links das 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol und rechts das 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol.*

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol sind nur die Signale für die Wasserstoffatome am Benzolring zu erkennen. Es sind Signale bei 7.74 ppm und 8.18 ppm vorhanden. Beide Signale sind aufgrund der Kopplung zu dem jeweils anderen Proton zu einem Duplett aufgespalten. Die Kopplungskonstante beträgt 8.3 Hz. Das Proton des Tetrazolrings ist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht zu sehen, da das Signal aufgrund des Austausches zu stark verbleicht ist.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol zeigt zwei Signale. Es wird ein Multipllett bei 7.75 ppm und ein Multipllett bei 8.23 ppm gefunden. Die Intensitätsverteilung der Signale ist 1 zu 1. Alle Signale gehören zu den Wasserstoffatomen des Benzolrings. Wie bereits beim 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol ist das Wasserstoffatom am Tetrazolring nicht zu sehen.

Die bereits bekannten Protonenspektren vom 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol weisen ähnliche Verschiebungen und Aufspaltungsmuster auf.<sup>132</sup>

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **31** besteht aufgrund der hohen Symmetrie der Verbindung aus nur insgesamt 6 Signalen. Das Signal des Kohlenstoffatoms im Tetrazolring liegt bei 155.5 ppm. Die Signalzuordnung bei den meisten anderen Kohlenstoffatomen kann über die Kopplung zu den Fluoratomen der CF<sub>3</sub>-Gruppe erfolgen. Das größte gefundene Quartett ist dem Kohlenstoffatom der CF<sub>3</sub>-Gruppe zuzuordnen. Das Signal hierfür liegt bei 124.9 ppm und die Kopplungskonstante beträgt  $^1J_{CF} = 271.3$  Hz. Die  $^2J_{CF}$  Kopplung mit 31.6 Hz befindet sich bei einer Verschiebung von 128.4 ppm. Das Signal gehört zum C<sup>5</sup>-Kohlenstoffatom. Die C<sup>4</sup>-Atome koppeln zu den Fluoratomen nur noch mit 3.8 Hz. Das Signal befindet sich bei 126.1 ppm. Die Atome C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> zeigen keine Kopplung zu den Fluoratomen. Deshalb wurde zusätzlich ein <sup>1</sup>H gekoppeltes <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufgenommen. Hier kann die Kopplung der C<sup>3</sup>-Atome zum direkt gebundenen Wasserstoffatom deutlich bei einer Verschiebung von 127.0 ppm erkannt werden. Das C<sup>2</sup>-Atom zeigt keine Kopplung. So kann das Singulett bei 135.5 ppm diesem C-Atom zugeordnet werden.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum vom 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol ist die Zuordnung nicht mehr so leicht durchzuführen. Hier wurden <sup>1</sup>H gekoppelte und <sup>1</sup>H entkoppelte <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen. Im {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum kann eindeutig durch Vergleiche mit den 5-Trifluormethyltetrazolaten das Signal bei 155.5 ppm dem Kohlenstoffatom des Tetrazolrings und das Signal bei 124.2 ppm der CF<sub>3</sub>-Gruppe zugeordnet werden. Letzteres ist aufgrund der  $^1J_{CF}$  Kopplung von 272.2 Hz charakteristisch. Auch die Verschiebung bei 130.6 ppm mit einer Kopplungskonstante von 32.6 Hz kann eindeutig dem C<sup>4</sup>-Atom zugeordnet werden. Desweiteren liegen im {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwei Quartetts bei 123.8 ppm und 127.9 ppm mit jeweils einer Kopplungskonstante von 3.8 Hz. Die Signale gehören zu den Kohlenstoffatomen C<sup>3</sup> bzw. C<sup>5</sup>. Durch Vergleiche mit literaturbekannten ähnlichen Verbindungen wird das C<sup>3</sup>-Atom dem Signal bei 127.9 ppm und das C<sup>5</sup>-Atom dem Signal bei 123.8 ppm zugeordnet.<sup>137</sup> Ein Singulett bei 126.0 ppm im <sup>1</sup>H gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum resultiert vom C<sup>2</sup>-Atom.

Die Verschiebungen von C<sup>6</sup> (131.0 ppm) und C<sup>7</sup> (131.2 ppm) sind über die <sup>19</sup>F entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zugeordnet worden. Das C<sup>7</sup>-Signal spaltet in ein Duplett ( $^1J_{CH}$ ) von Triplets ( $^3J_{CH}$ ) und das C<sup>6</sup>-Signal in ein Duplett ( $^1J_{CH}$ ) auf. Die  $^2J_{CH}$ -Kopplungen sind zu klein um sie zu erkennen.

Das Signal der Fluoratome von 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol liegt bei -61.92 ppm und von 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol bei -61.87 ppm. Diese Werte liegen im Bereich der CF<sub>3</sub>-Gruppen aus den 5-Trifluormethyltetrazolaten.

Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale konnte aufgrund von weiteren NMR-Untersuchungen beim 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol durchgeführt werden. Auf diese Untersuchungen wurde bei den folgenden Tetrazolaten verzichtet. Um mögliche Fehler bei der Zuordnung zu verhindern, wird in den folgenden Absätzen keine Unterscheidung der Atome  $\text{C}^3$  und  $\text{C}^5$  sowie der Atome  $\text{C}^6$  und  $\text{C}^7$  gemacht.

### **3.1.2.3 Physikalisch - chemische Eigenschaften von 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol**

Beim 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol (**31**) und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol (**32**) handelt es sich um nicht hygroskopische Verbindungen, welche an Luft über einen längeren Zeitraum gut lagerfähig sind. Die farblosen Substanzen sind gut in Diethylether, Acetonitril, Aceton, Ethylacetat und Isopropanol löslich. In Wasser ist die Löslichkeit gering.

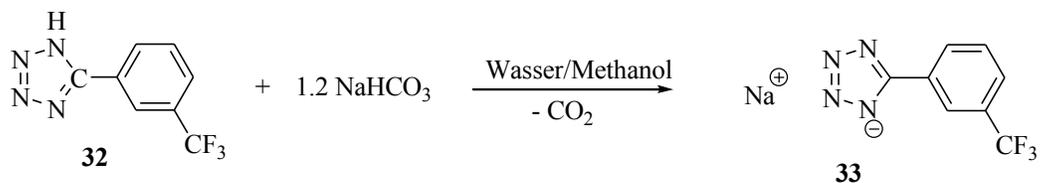
Die Verbindungen **31** und **32** schmelzen bei Temperaturen von 219 °C bzw. 153 °C. Beim 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol folgt unmittelbar auf den Schmelzpunkt auch die Zersetzung. Beim 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol zersetzt sich die Substanz ab einer Temperatur von 217 °C.

Aufgrund der hohen Zersetzungstemperaturen und der guten Möglichkeit zur Lagerung sind die Substanzen als mögliche Ersatzstoffe für Teflon in MTV-Täuschkörpern geeignet.

## **3.2 Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (33)**

### **3.2.1 Darstellung von Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat**

Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (**33**) wird aus dem zuvor beschriebenen 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol hergestellt. Hierfür wird **32** in einer Wasser/Methanol-Mischung (1/1) aufgenommen und mit einem leichten Überschuss Natriumhydrogencarbonat versetzt. Durch Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt als farbloser Feststoff mit Spuren von Natriumhydrogencarbonat isoliert werden. Das überschüssige  $\text{NaHCO}_3$  wird entfernt indem der Rückstand in Acetonitril aufgenommen wird und die unlösliche Verunreinigung abfiltriert wird. Das saubere Produkt wird mit einer Ausbeute von 96 % durch Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck erhalten.



**Schema 21:** *Synthese von Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat aus 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol.*

### 3.2.2 Analytische Daten vom Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat sind zwei Multipletts bei 7.15 ppm und 7.79 ppm vorhanden. Die Intensitätsverteilung ist 1 zu 1. Im Vergleich zu der Neutralverbindung findet eine Verschiebung um ca. 0.5 ppm beider Signale in Richtung Hochfeld statt.

Im Vergleich zu **32** zeigt das  $^{13}\text{C-NMR}$  die Signale für die Atome  $\text{C}^3$  und  $\text{C}^5$  stark ins Hochfeld verschoben (121.9 ppm, 123.9 ppm). Das Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe, welches beim 5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazol noch zwischen beiden Signalen lag, ist jetzt bei 124.9 ppm. Dies ist auch in etwa der Wert für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe in **32** (124.2 ppm). Das Atom  $\text{C}^4$  liegt bei 129.7 ppm mit einer  $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung von 32.6 Hz. Die Atome  $\text{C}^6$  und  $\text{C}^7$  liegen nicht unterscheidbar bei 129.9 ppm und 130.1 ppm als Singulets vor. Die größten Verschiebungen im Vergleich zu der Neutralverbindung machen das  $\text{C}^2$ -Atom sowie das Kohlenstoffatom im Tetrazolring. Ersteres ist um 2.9 ppm zu tiefen Feld verschoben worden (134.1 ppm). Das Signal des Ringkohlenstoffatoms des Tetrazols verschiebt sich sogar um 5 ppm auf 159.5 ppm. Dieser Wert entspricht in etwa den Verschiebungen der Tetrazolatkohlenstoffatome in den zuvor diskutierten 5-Perfluoralkyltetrazolaten.

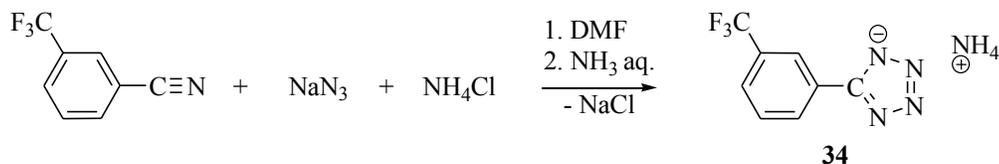
Die Verschiebung im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum liegt bei -61.69 ppm als Singulett. Dieser Wert ist typisch für alle hier diskutierten 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazolate.

Die leicht hygroskopische Substanz dient ausschließlich als Startmaterial für Folgereaktionen zu stickstoffreichen Salzen und weiteren Metallsalzen der 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazolate.

### 3.3 Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (34)

#### 3.3.1 Darstellung von Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat aus m-Trifluormethylbenzonitril

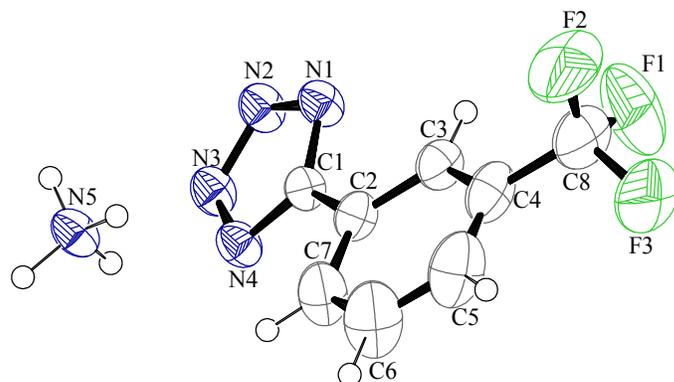
Das Ammoniumsalz vom 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol wird analog der Neutralverbindung ausgehend vom m-Trifluormethylbenzonitril mit Natriumazid und Ammoniumchlorid in DMF hergestellt. Die Mischung wird ebenfalls bei 130 °C für 3 Tage gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Reaktionsgemisch wird nun nicht mit HCl wie bei der Neutralverbindung sondern mit einer wässrigen Ammoniaklösung aufgearbeitet, indem der Feststoff in wenig konz. NH<sub>3</sub>-Lösung aufgenommen wird. Durch das Verdunsten des Lösungsmittels und dem überschüssigen Ammoniak an Luft bei Raumtemperatur kann nach wenigen Tagen die farblose Substanz abfiltriert werden. Die Ausbeute ist ähnlich der Neutralverbindung bei ca. 60 %.



*Schema 22: Synthese von Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat aus m-Trifluormethylbenzonitril.*

#### 3.3.2 Analytische Daten vom Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat

Es ist gelungen vom Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer Lösung von **34** in wässriger Ammoniaklösung zu erhalten. Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat kristallisiert in der monoklinen Punktgruppe *C2/c* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Gemessen wurde bei einer Temperatur von 200 K. Die Achsen sind  $a = 22.181(4)$  Å,  $b = 7.062(2)$  Å und  $c = 13.362(3)$  Å lang. Der Winkel  $\beta$  beträgt  $104.07(3)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $2030.1(8)$  Å<sup>3</sup> und die Dichte  $1.513$  g/cm<sup>3</sup>. In Abbildung 47 ist die Formeleinheit von **34** als Ortep Darstellung abgebildet.



**Abbildung 47: Molekulare Einheit von Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat. Alle Nichtwasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.**

Die CN-Bindungslängen betragen im Tetrazolring 1.333(2) Å und 1.336(2) Å, die N1-N2-Bindungslängen 1.343(2) Å sowie 1.341(2) Å und die N2-N3-Bindungslänge 1.306(2) Å. Diese Werte sind im Bereich der bekannten 5-Perfluoralkyltetrazolate. Die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen der N2-Position ist im Vergleich zu den anderen N-N-Bindungen im Tetrazolring verkürzt. Die Bindungslängen im Benzolring sind vergleichbar mit den Werten vom m-Trifluormethylbenzonnitrils als Komplex.<sup>138</sup> Die CF<sub>3</sub>-Gruppe ist stark Fehlgeordnet. Es wurden insgesamt sechs Fluoratome gefunden, wobei in der Summe nur drei F-Atome in der Struktur vorhanden sind. Alle Fluoratome sind um je 60° um die C4-C8-Achse verdreht. Der Übersicht halber wurden nur die Hälfte der Fluoratome in Abbildung 47 abgebildet. Das Ammoniumkation zeigt keine Besonderheiten.

Vom Ammoniumkation aus werden über alle Wasserstoffatome H-Brücken zu Stickstoffatomen unterschiedlicher Tetrazolate ausgebildet. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden in Tabelle 30 aufgelistet.

**Tabelle 30: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen von Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat.**

D-H	a(D-H) Å	d(H...A) Å	∠(D-H...A) °	d(D...A) Å	A
N5-H5C	0.926	1.981	174.31	2.904	N3
N5-H5D	0.894	2.090	153.00	2.915	N4 [-x+0.5, y+0.5, z+1.5]
N5-H5A	0.974	1.901	175.70	2.873	N2 [-x+0.5, y-0.5, -z+1.5]
N5-H5B	0.962	1.962	162.90	2.895	N1 [x, -y+1, z+0.5]

Vom Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (**34**) wurden neben der Kristallstruktur auch  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren aufgenommen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR kommen zu den beiden Signalen der aromatischen Wasserstoffatome bei 7.62 ppm und 8.26 ppm noch ein Signal bei 7.41 ppm. Die Intensitäten entsprechen bei den ersten zwei Signalen zwei Protonen und bei letzterem 4 Protonen. Das leicht verbreiterte ( $\Delta_{1/2} = 197$  Hz) Singulett bei 7.41 ppm resultiert vom Ammoniumkation. Die Verschiebung ist in etwa um 0.2 ppm im Vergleich zu den Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolaten zu tiefen Feld verschoben.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liegen die Ringkohlenstoffatome des Benzolrings bei 122.4 ppm ( $\text{C}^{3/5}$ ), 124.2 ppm ( $\text{C}^{5/3}$ ), 129.9 ppm ( $\text{C}^4$ ), 130.0 ppm ( $\text{C}^{6/7}$ ), 130.2 ppm ( $\text{C}^{7/6}$ ) und 133.7 ppm ( $\text{C}^2$ ). Diese Werte sind im Vergleich zum Natriumsalz des 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazols um maximal 0.5 ppm zu tiefen Feld verschoben. Aufgrund der  $^2J_{\text{CF}}$ - und  $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplungen sind die Signale der  $\text{C}^4$ - und  $\text{C}^{3/5}$ -Kohlenstoffatome in Quartetts mit Kopplungskonstanten von 31.5 Hz und 3.8 Hz aufgespalten. Das Kohlenstoffatom der  $\text{CF}_3$ -Gruppe ist ebenfalls in ein Quartett aufgespalten (272.9 Hz) und liegt bei 124.9 ppm. Im Tetrazolring besitzt das Kohlenstoffatom ein Singulett bei 160.2 ppm.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum liefert wie erwartet nur ein Singulett. Auch die Verschiebung von -61.75 ppm ist für eine  $\text{CF}_3$ -Gruppe normal.

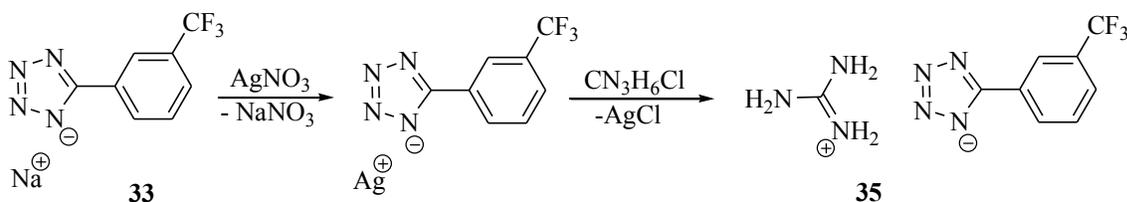
Die Thermoanalyse von **34** zeigt, dass sich die Verbindung ab einer Temperatur von 232 °C zersetzt. Zuvor schmilzt sie bei einer Temperatur von 194 °C. Im Vergleich zur Neutralverbindung steigt die Temperatur des Zersetzungspunkts um 15 °C und des Schmelzpunkts sogar um 41 °C. Beim Test auf die Empfindlichkeit gegenüber Reibung und Schlag wurden Werte von > 160 N und > 30 J gefunden werden.

### 3.4 Guanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (**35**)

#### 3.4.1 Darstellung vom Guanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat aus 3-Trifluormethylbenzonnitril

Guanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat wird ausgehend von **33** dargestellt. Hierfür wird in Wasser das Natriumsalz mit Silbernitrat als Silber-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat gefällt und isoliert. Durch Suspendieren des Silbersalzes in einer Ethanol/Wasser-Mischung und anschließender Umsetzung mit Guanidin Hydrochlorid wird das gewünschte Produkt in Lösung

erhalten. Unlösliches Silberchlorid, welches als Nebenprodukt entsteht, kann abfiltriert werden. Das Produkt kann durch Entfernen des Lösemittels isoliert werden.



*Schema 23: Synthese von Guanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat über das korrespondierende Silbertetrazolat und Guanidin Hydrochlorid mit den Natriumtetrazolaten als Ausgangssubstanz.*

### 3.4.2 Analytische Daten vom Guanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat

Das Guanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat wurde mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie, Thermoanalyse, Elementaranalytik, IR- und Ramanspektroskopie untersucht. Auch wurden die Sensitivitäten auf Schlag und Reibung getestet.

Bei 6.97 ppm ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Singulett vorhanden, welches aufgrund der Signalstärke (6H) den  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Guanidiniumkations zugeordnet werden kann. Ein Vergleich mit den Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolaten bringt eine nahezu gleiche Verschiebung des Protonensignals. Zwei weitere Signale bei 7.57 ppm und 8.21 ppm mit einer Intensität von je zwei H-Atomen werden für die aromatischen Wasserstoffatome gefunden. Die Verschiebungen ähneln den Signalen im Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat.

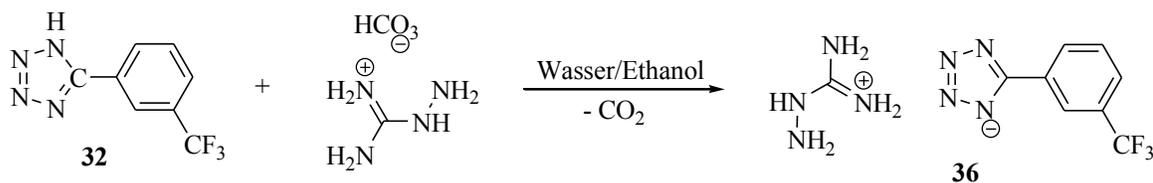
Die Verschiebung des Kohlenstoffatoms der  $\text{CF}_3$ -Gruppe im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liegt wie auch in **34** bei 124.9 ppm als Quartett vor. Weitere Quartetts werden für die Atome  $\text{C}^4$  bei 129.4 ppm und  $\text{C}^{3/5}$  bei 122.3 ppm sowie 124.0 ppm gefunden. Die Signale der  $\text{C}^3$ - und  $\text{C}^5$ -Atome werden nicht unterschieden. Auch die Kohlenstoffatome  $\text{C}^6$  und  $\text{C}^7$ , welche Signale bei 129.9 ppm und 130.2 ppm besitzen, werden nicht unterschieden. Das letzte Kohlenstoffatom im Benzolring ( $\text{C}^2$ ) liegt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von 133.9 ppm. Das Signal des Kohlenstoffatoms im Tetrazolrings liegt bei 160.1 ppm. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des Guanidiniumkations liegt bei 158.1 ppm und ist im Vergleich zum Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolat um ca. 0.5 ppm zu hohen Feld verschoben. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe befindet sich bei -61.72 ppm.

Der Schmelzpunkt bei 221 °C und der Zersetzungspunkt bei 268 °C wurden mittels Thermoanalyse bestimmt. Die Schlagempfindlichkeit liegt bei > 30 J und die Reibeempfindlichkeit bei > 130 N. Aufgrund der wenig empfindlichen Eigenschaften vom Guanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat ist die Verbindung gut als mögliches Oxidationsmittel in IR-Täuschkörpern auf Basis von Magnesium denkbar.

### 3.5 Aminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (36)

#### 3.5.1 Darstellung vom Aminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)

Ausgehend von **32** wird das Aminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat mit Aminoguanidinium Hydrogencarbonat in einer Wasser/Ethanol-Mischung hergestellt. Hierfür wird der Reaktionsansatz 3 Stunden gerührt und das Produkt anschließend durch Entfernen des Lösungsmittels als farbloser Feststoff isoliert.



*Schema 24: Synthese von Aminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat aus 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol.*

#### 3.5.2 Analytische Daten vom Aminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat

Analog zu **35** wurden Untersuchungen mittels <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie, Thermoanalyse, Elementaranalytik, IR- und Ramanspektroskopie durchgeführt.

Es werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum fünf Signale gefunden. Zwei Signale (7.63 ppm, 8.27 ppm) resultieren aus den Wasserstoffatomen im Benzolring. Die Intensitäten entsprechen wie bei bereits allen 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazolaten je zwei Wasserstoffatomen. Ein Signal mit einer Intensität von einem H-Atom befindet sich bei 8.86 ppm. Ein weiteres Signal ist bei einer Verschiebung von 4.78 ppm. Die Signale stammen von der NH-Gruppe und der sp<sup>3</sup>-hybridisierten NH<sub>2</sub>-Gruppe im Kation. Die Zuordnung erfolgt über Vergleiche mit den hier

bereits diskutierten Aminoguanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate. Eine Besonderheit der Verbindungen **10-12** war eine Unterscheidung der beiden  $sp^2$ -hybridisierten  $NH_2$ -Gruppen. Dieses Phänomen wird auch bei der hier diskutierten Verbindung gefunden. So spaltet das Signal in zwei gleichintensive Signale bei 7.06 ppm und 7.44 ppm auf.

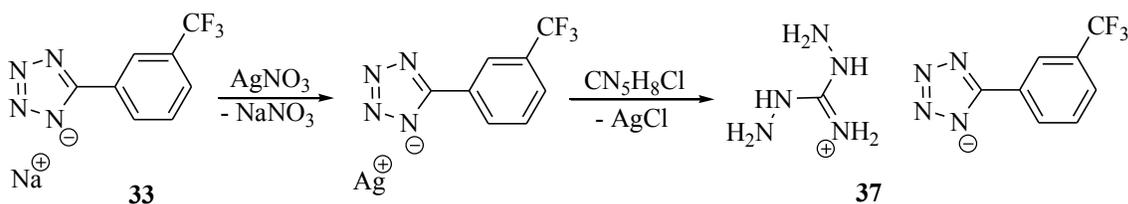
Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum befindet sich das Kohlenstoffsignal des Kations bei 159.4 ppm. Dieser Wert wird für alle hier beschriebenen Aminoguanidiniumkationen erhalten. Das Signal des Tetrazolatkohlenstoffatoms ist bei 160.3 ppm. Die  $CF_3$ -Gruppe besitzt ein Quartett mit einer Kopplungskonstante von 272.0 Hz bei 124.9 ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome im Benzolring liegen bei 122.4 ppm ( $C^{3/5}$ ), 124.0 ppm ( $C^{5/3}$ ), 129.9 ppm ( $C^4$ ), 130.0 ppm ( $C^{6/7}$ ), 130.2 ppm ( $C^{7/6}$ ) und 133.7 ppm ( $C^2$ ). Bei den ersten drei Signalen handelt es sich um Quartetts, bei allen anderen um Singulets. Das  $^{19}F$ -NMR-Signal der  $CF_3$ -Gruppe liegt bei -61.80 ppm.

Die Substanz besitzt einen Schmelzpunkt bei 195 °C und einen Zersetzungspunkt von 251 °C. Untersuchungen der Schlag- und Reibeempfindlichkeiten wurden nicht durchgeführt.

### 3.6 Diaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (37)

#### 3.6.1 Darstellung vom Diaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat

Analog zum Guanidinium-5-trifluormethylbenzotetrazolat wird **37** mit Silbernitrat als Silber-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat gefällt und abfiltriert. Das Tetrazolat wird mit Wasser gewaschen und in einer Wasser/Methanol-Mischung suspendiert. Durch Zugabe von Diaminoguanidin Hydrochlorid wird das Silberkation als Silberchlorid gefällt und das Tetrazolat geht als Diaminoguanidiniumsalz in Lösung. Durch Entfernen des Silberchlorids über Filtration und anschließendem Entfernen des Lösemittels kann das gewünschte Produkt erhalten werden.



*Schema 25: Synthese von Diaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat.*

### 3.6.2 Analytische Daten vom Diaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)-tetrazolat

Es wurden vom Diaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren aufgenommen und ausgewertet. Weitere Analytik wie Elementaranalyse, IR- sowie Ramanspektroskopie wurden ebenfalls durchgeführt.

Die Spektren des  $^1\text{H}$ -NMR-Kerns zeigen für die aromatischen Protonen, wie auch bei allen anderen 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazolaten, zwei Signale. Diese liegen bei 7.63 ppm und 8.26 ppm. Das erste Signal ist ein Multiplett, wohingegen das zweite Signal ein Singulett ist. Beide Signale entsprechen zwei Wasserstoffatomen. Die übrigen drei Signale bei 4.61 ppm, 7.21 ppm und 8.63 ppm resultieren vom Kation. Das erste Signal mit einer Intensität von 4 Protonen kann der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten  $\text{NH}_2$ -Gruppe zugeordnet werden. Das Integral der anderen beiden Signale ergibt je zwei Protonen. Aus Vergleichen mit bekannten Diaminoguanidiniumsalzen ist das Signal bei 7.21 ppm der übrigen  $\text{NH}_2$ -Gruppe und das Signal bei 8.63 ppm der  $\text{NH}$ -Gruppe zuzuordnen.<sup>98,99</sup>

Die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind analog aller vorher diskutierten stickstoffreichen 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazolate. Es werden Signale für das Anion bei 122.4 ppm (q,  $\text{C}^{3/5}$ ), 124.2 ppm (q,  $\text{C}^{5/3}$ ), 124.9 ppm (q,  $\text{CF}_3$ ), 129.6 ppm (q,  $\text{C}^4$ ), 130.0 ppm (s,  $\text{C}^{6/7}$ ), 130.2 ppm (s,  $\text{C}^{7/6}$ ), 133.6 ppm (s,  $\text{C}^2$ ) sowie 160.1 ppm (s,  $\text{C}^1$ ) gefunden. Das Signal des Kohlenstoffatoms im Kationen liegt bei 160.3 ppm. Auch dieser Wert ist in der Literatur gängig.<sup>98,99</sup>

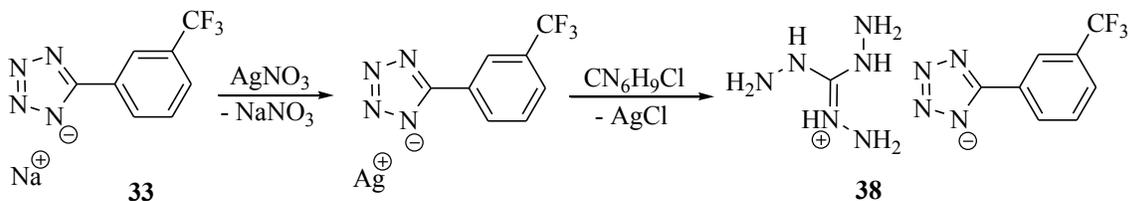
Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum weist keine Auffälligkeiten auf. Hier wird, wie erwartet, ein Singulett bei -60.92 ppm gefunden.

## 3.7 Triaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (38)

### 3.7.1 Darstellung vom Triaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat

Mit dem Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat als Ausgangsmaterial wird das Triaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat hergestellt. Hierfür wird, wie in Schema 26 gezeigt, Verbindung **33** mit einem kleinen Überschuss  $\text{AgNO}_3$  als Silbertetrazolat in Wasser gefällt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit reichlich Wasser gewaschen. Anschließend wird der Rückstand in einer Wasser/Methanol-Mischung suspendiert und die Suspension mit Triaminoguanidin Hydrochlorid versetzt. Durch Bildung von unlöslichem  $\text{AgCl}$  wird die

Reaktion auf die Seite des löslichen Produkts **38** gezogen. Durch Abfiltrieren des Rückstands und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels kann das Triaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat als farbloser Feststoff isoliert werden.



*Schema 26: Darstellung von Triaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat über das Silbertetrazolat mit Triaminoguanidin Hydrochlorid.*

### 3.7.2 Analytische Daten vom Triaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)-tetrazolat

Die hygroskopische Verbindung **38** wurde mittels Multikern NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) untersucht. Auch wurden spektroskopische Untersuchungen wie IR- und Ramanspektroskopie durchgeführt.

Das Protonen NMR-Spektrum zeigt für **38** vier Signale. Die Werte für die aromatischen Wasserstoffatome liegen bei 7.66 ppm und 8.25 ppm. Hinzu kommen zwei Signale mit einer Intensität von drei H-Atomen (8.57 ppm) und sechs H-Atomen (4.46 ppm). Das erste Signal stammt von den NH-Gruppen und das zweite von den  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Kations.

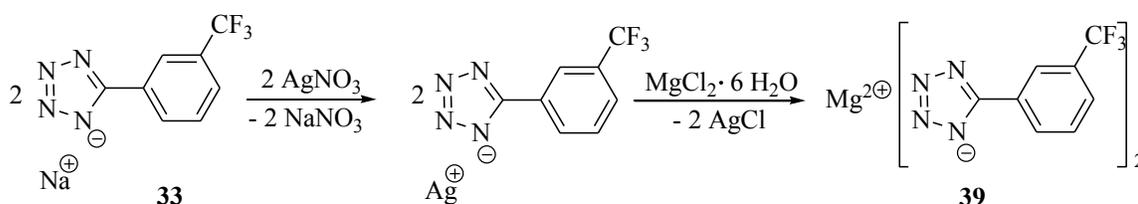
Im Gegensatz zu allen hier diskutierten stickstoffreichen 5-(3-Trifluormethylphenyl)-tetrazolaten verschiebt sich das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe (124.7 ppm) zwischen die Signale der  $\text{C}^3$  bzw.  $\text{C}^5$ -Atome (122.7 ppm, 125.0 ppm). Dieses konnte bislang nur bei der Neutralverbindung gefunden werden. Auch ist zum Beispiel das Signal des Kohlenstoffatoms im Tetrazolatring um mindestens 1 ppm im Vergleich zu den Verbindungen **35-37** verschoben (159.0 ppm). Das Signal vom  $\text{C}^2$ -Atom liegt bei 132.0 ppm und ist ebenfalls leicht hochfeldverschoben. Die beiden Signale der  $\text{C}^6$ - und  $\text{C}^7$ -Atome (130.0 ppm, 130.3 ppm) sind nahezu unverändert zu den anderen 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazolaten. Das Signal für das Kohlenstoffsignal im Kation liegt bei 159.6 ppm. Diese Verschiebung entspricht den Werten für die Verbindungen **16-18**.

Das Signal der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebung liegt bei -61.77 ppm.

### 3.8 Magnesiumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (39)

#### 3.8.1 Darstellung vom Magnesiumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazola

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Metallsalze von **32** hergestellt. Da die pyrotechnischen Mischungen später mit Magnesium als Brennstoff umgesetzt werden sollen, bietet es sich an, die Tetrazole bereits als Magnesiumsalz einzusetzen. Um die Eigenschaften von **39** zu testen wurde das Salz ausgehend von **33** hergestellt. Dieses wurde mit  $\text{AgNO}_3$  als Silbertetrazolat gefällt, gewaschen und in Acetonitril suspendiert. Durch Umsetzen mit Magnesiumchlorid Hexahydrat kann das Produkt in Lösung erhalten werden. Durch anschließendes Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels kann **39** als farbloser Feststoff erhalten werden.



*Schema 27: Reaktion vom Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat zum Magnesiumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat über das Silber-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat.*

#### 3.8.2 Analytische Daten vom Magnesiumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat

Das Magnesiumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat wurde mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Auch wurde eine Thermoanalyse durchgeführt und die IR- sowie Ramanspektren aufgenommen.

Analog dem Ausgangsmaterial erhält man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Signale. Eines bei 7.59 ppm und das andere bei 8.26 ppm. Die Verschiebungen liegen nicht im Bereich des Edukts sondern sind vergleichbar mit den Verschiebungen in **34** (7.62 ppm, 8.26 ppm).

Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ähnelt dem Spektrum von **34**. Die Verschiebung des Tetrazolatkohlenstoffatoms liegt als Singulett bei 160.2 ppm und die Verschiebung der  $\text{CF}_3$ -

Gruppe als Quartett bei 124.8 ppm. Die  $^1J_{CF}$ -Kopplungskonstante des letztgenannten Signals beträgt 272.4 Hz. Die nächstkleinere Kopplung eines Kohlenstoffatoms zu den Fluoratomen ist mit 32.6 Hz bei 130.2 ppm. Auch werden, wie in allen anderen Spektren der 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazolate,  $^3J_{CF}$ -Kopplungen beobachtet. Die Atome C<sup>3</sup> und C<sup>5</sup> sind in Quartetts bei 122.6 ppm und 124.5 ppm mit einer Kopplungskonstante von je 2.9 Hz aufgespalten. Die Signale der Atome C<sup>6</sup> und C<sup>7</sup> liegen als Singulets bei 130.2 ppm und 130.3 ppm. Das Singulett vom C<sup>2</sup>-Atom liegt bei 133.0 ppm.

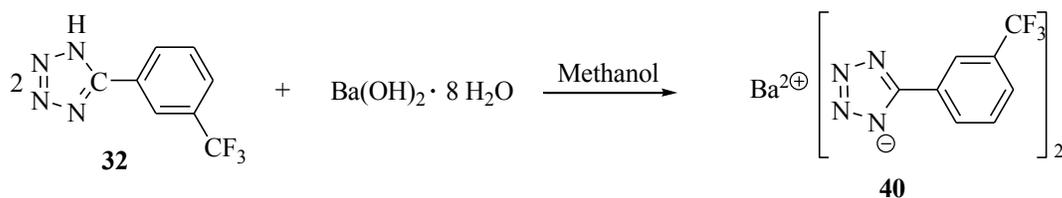
Das Signal der Fluoratome der CF<sub>3</sub>-Gruppe im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum liegt bei einer Verschiebung von -61.71 ppm.

Die Thermoanalyse von Magnesiumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat zeigt keinen Schmelzpunkt. Der Zersetzungspunkt von **39** liegt bei 302 °C. Der nicht vorhandene Schmelzpunkt ist eine gewünschte Eigenschaft für Oxidationsmittel in IR-Täuschkörpermischungen. Ein niedriger Schmelzpunkt kann, wie in Abschnitt 5 erwähnt, zu Problemen bei der Verbrennung führen.

### 3.9 Bariumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (40)

#### 3.9.1 Darstellung vom Bariumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat

Das Bariumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat wird nicht wie das Magnesiumsalz ausgehend vom korrespondierenden Natriumsalz, sondern mit der Neutralverbindung als Ausgangsmaterial hergestellt. Hierfür wird **32** in Methanol gelöst und mit Bariumhydroxid Octahydrat versetzt. Die entstehende Suspension wird für mehrere Stunden gerührt bis eine klare Lösung entsteht. Durch Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.



Schema 28: Synthese von Bariumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat.

### 3.9.2 Analytische Daten vom Bariumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat

Vom Bariumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat wurden die NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), sowie die IR- und Ramanspektren aufgenommen. Zusätzlich wurde eine Thermoanalyse und Elementaranalyse durchgeführt. Auch die Schlag- und Reibeempfindlichkeit wurden getestet.

Die Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigen dem Magnesiumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat ähnliche Werte von 7.61 ppm und 8.21 ppm. Die Signale stammen von den Wasserstoffatomen am Benzolring. Wie bei allen hier diskutierten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wird keine genaue Unterscheidung der Verschiebungen durchgeführt.

Singulets liegen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 129.9 ppm ( $\text{C}^{6/7}$ ), 130.1 ppm ( $\text{C}^{7/6}$ ), 134.0 ppm ( $\text{C}^2$ ) und 160.0 ppm ( $\text{C}^1$ ). Desweiteren werden aufgrund von  $CF$ -Kopplungen Quartetts im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gefunden. Die Signale liegen bei 122.3 ppm ( $\text{C}^{3/5}$ ), 123.9 ppm ( $\text{C}^{5/3}$ ), 124.9 ppm ( $\text{CF}_3$ ) und 129.8 ppm ( $\text{C}^4$ ). Die Kopplungskonstanten betragen  $^3J_{CF} = 3.8$  Hz,  $^3J_{CF} = 3.8$  Hz,  $^1J_{CF} = 271.3$  Hz und  $^2J_{CF} = 31.6$  Hz.

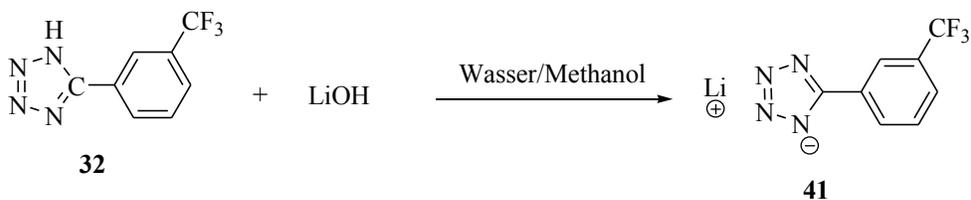
Das Signal der Fluoratome ist im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei -61.71 ppm.

Der DSC-Thermograph zeigt einen Zersetzungspunkt von 307 °C. Desweiteren ist ein Dehydrationspunkt bei 162 °C zu erkennen. Diese Werte können durch Untersuchungen mit einem Schmelzpunktmessgerät bestätigt werden. Vorhandenes Wasser kann durch die Elementaranalyse bestätigt werden. Das für die Thermoanalyse verwendete Bariumbis-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat liegt als Trihydrat vor. Auch für die Untersuchung auf die Schlag- und Reibeempfindlichkeiten wurden mit dem Trihydrat durchgeführt. Für die Reibeempfindlichkeit wurde ein Wert von > 80 N und für die Schlagempfindlichkeit ein Wert von > 30 J gefunden.

## 3.10 Lithium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (41)

### 3.10.1 Darstellung vom Lithium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat

Substanz **41** kann in einer Mischung von Wasser und Methanol durch die Reaktion vom 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol mit Lithiumhydroxid hergestellt werden. Durch Vereinigung der Reaktionspartner und Rühren bei Raumtemperatur kann das Produkt nach 2 Stunden durch Entfernen des Lösesmittels als farbloser Feststoff erhalten werden.



*Schema 29: Synthese von Lithium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat ausgehend vom 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol mit LiOH in einer Wasser/Methanol-Mischung.*

### 3.10.2 Analytische Daten vom Lithium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat

Wie bereits bei **40** wurden auch hier neben den  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren auch die IR- und Ramanspektren gemessen. Auch eine DSC und Elementaranalyse wurde durchgeführt. Zuletzt wurde die Reibe- und Schlagempfindlichkeit getestet. Die Spektren der  $^1\text{H}$ -NMR-Kerne zeigen Verschiebungen bei 7.65 ppm und 8.27 ppm. Es handelt sich hier um die Signale der Wasserstoffatome am Benzolring.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt nahezu identische Werte wie **39**. Das Kohlenstoffsignal des Tetrazolats liegt bei 159.6 ppm. Für das C-Atom der  $\text{CF}_3$ -Gruppen wird ein Quartett bei 124.9 ppm mit einer CF-Kopplungskonstante von 272.1 Hz gefunden. Weitere Quartetts bei 129.9 ppm, 122.6 ppm und 124.5 ppm werden den Atomen  $\text{C}^4$  sowie den schlecht unterscheidbaren Atomen  $\text{C}^3$  und  $\text{C}^5$  zugeordnet. Zur Unterscheidung der Signale  $\text{C}^3$  und  $\text{C}^5$  wäre es nötig gewesen, weitere NMR-Untersuchungen durchzuführen. Auch die Unterscheidung der Signale vom  $\text{C}^6$  und  $\text{C}^7$ -Atom ist mit einem  $^1\text{H}$  entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nicht möglich. Die Verschiebungen der beiden Atome liegen bei 130.2 ppm und 130.3 ppm. Das Signal bei 133.0 ppm kann dem  $\text{C}^2$ -Atom zugeordnet werden.

Weniger Probleme macht die Zuordnung des Signals im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum. Da nur drei chemisch äquivalente Fluoratome in der Verbindung existieren kann das Singulett bei -61.73 ppm eindeutig den Fluoratomen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe zugeordnet werden.

Die zur Thermographie verwendete Substanz liegt laut Elementaranalyse als Monohydrat vor. Bei Betrachtung des Thermographen wird diese Aussage durch einen Dehydrierungspunkt bei 153 °C bestätigt. Der Zersetzungspunkt von Lithium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat liegt bei 319 °C. Die Reibe- sowie Schlagempfindlichkeit ist analog zum Barium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat bei > 80 N und > 30 J. Ein Einsatz als Oxidationsmittel wäre möglich.

## 4 TRIAZOLE ALS OXIDATIONSMITTEL IN IR-TÄUSCHKÖRPERN

Neben den 5-Perfluoralkyltetrazolaten und den 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazolaten gibt es eine weitere Stoffklasse, welche als stickstoffreiche energetische Verbindung bekannt ist. Triazole sind ähnlich wie Tetrazole fünfgliedrige Heterocyclen, jedoch mit nur drei anstatt vier Stickstoffatomen im Ring. Die Stickstoffatome können in einer Reihe liegen (1,2,3-Triazol) oder durch ein Kohlenstoffatom unterbrochen sein (1,2,4-Triazol). Aufgrund der  $sp^2$ -Hybridisierung aller Ringatome besitzen Triazole jeweils sechs Elektronen die in  $\pi$ -Orbitalen delokalisiert sind und haben deswegen aromatische Eigenschaften.<sup>139</sup>



*Abbildung 48: Schematischer Aufbau von Triazolen. Links das 1,2,3 Triazol und rechts das 1,2,4 Triazol.*

Um die Triazole als potentielle Oxidationsmittel für IR-Täuschkörper einsetzen zu können, ist es nötig, dass die Triazole wie Teflon als Fluor- und Kohlenstoffquelle dienen können. Eine Möglichkeit ist es, eine fluorhaltige Alkylkette an den 5-Ring zu addieren. In der Literatur sind bereits Verbindungen bekannt, die diese Voraussetzungen erfüllen. Es handelt sich um 1,2,3-Triazole, welche am N1-Atom einen fluorierten 1H,1H-Alkylrest und an der 4-Position unterschiedlichste Reste besitzen. Die Synthese der Triazole erfolgt über eine 1,3-dipolare Cycloaddition aus fluorierten 1H,1H-Alkylaziden und Alkinen.<sup>140</sup>

Für die Synthese der 1,2,3-Triazole wurden fluorhaltige 1H,1H-Alkylazide verwendet, welche ausgehend von den kommerziell erhältlichen fluorhaltigen 1H,1H-Alkylalkoholen über die entsprechenden Mesylate und Tosylate durch anschließender Substitution mit Natriumazid dargestellt wurden.<sup>140</sup> Die Reaktionen und die chemischen Eigenschaften der Azide sowie der Zwischenprodukte werden in den folgenden Absätzen näher vorgestellt.

## 4.1 Fluorhaltige 1H,1H-Alyklazide

Organische Azide können für eine Vielzahl von Reaktionen eingesetzt werden. Eine in der synthetischen Chemie überaus wichtige und häufige Anwendung ist die Umsetzung von Aziden zu Aminen. Eine Möglichkeit zur Durchführung dieser Umsetzung ist die Staudinger-Reduktion,<sup>141</sup> bei der das Azid durch eine Reaktion mit einem Phosphan unter Stickstoffabspaltung zum entsprechenden Iminophosphoran reagiert, welches in Anwesenheit von Wasser sofort zum Amin hydrolysiert. Weitere Möglichkeiten sind zum Beispiel die Reduktion mit Wasserstoff unter Beteiligung eines Katalysators oder mit Thiolen.

Eine weitere äußerst bedeutsame und auch für diese Arbeit relevante Reaktion die Azide eingehen, sind dipolare Cycloadditionen, auch bekannt als Huisgen-Reaktion ([2+3]-Cycloaddition).<sup>142</sup> In dieser Reaktion gelangt man durch den Einsatz von Olefinen oder Alkinen als Dipolarophile zusammen mit organischen Aziden als Dipolen einfach zum Triazolsystem, während man mit anorganischen Aziden oder Stickstoffwasserstoffsäure als Dipol und Nitrilen als Dipolarophil zu den Tetrazolen gelangt.<sup>142</sup>

In der Literatur ist eine große Bandbreite von Aziden bekannt, welche durch eine Vielzahl unterschiedlicher Darstellungsmethoden synthetisiert werden können.<sup>143</sup> Die bedeutendste Methode zur Synthese von (für diese Arbeit relevanten) Alkylaziden ist dabei die klassische nukleophile Substitution. Als Nukleophil und damit als Azidquelle wird bei dieser Methode meistens Natriumazid, aufgrund seiner vergleichsweise guten thermischen Stabilität und hohen Nucleophilie eingesetzt. Alternativ ist allerdings auch der Einsatz von polymergebundenen Aziden<sup>144</sup> oder zum Beispiel Silberazid<sup>145</sup> möglich.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese von Aziden ist die Verwendung von kommerziell gut erhältlichen Alkoholen von Vorteil. Diese sind in einer Vielzahl von Derivaten vorhanden und häufig sehr günstig.

Für die Konvertierung von Alkoholen in Azide bzw. auch andere beliebige Derivate sind in der organischen Chemie verschiedenste Reaktionswege und Möglichkeiten bekannt.<sup>146</sup> Die üblichste Methode ist jedoch die nucleophile Substitution, wobei die Hydroxygruppe als schlechte Abgangsgruppe in der nucleophilen Substitution aktiviert bzw. in eine bessere Abgangsgruppe umgewandelt werden muss.

Die wichtigsten in diesem Zusammenhang bekannten Abgangsgruppen basieren auf Sulfonateestern. Am meisten werden *p*-Toluolsulfonate, Methansulfonate und Trifluormethansulfonate eingesetzt. Diese funktionellen Gruppen besitzen die günstige Eigenschaft, dass die abgespaltene Abgangsgruppe die konjugierte Base zu äußerst starken

Säuren repräsentiert und somit anionisch sehr stabil und sehr gering nucleophil in Lösung vorliegt.

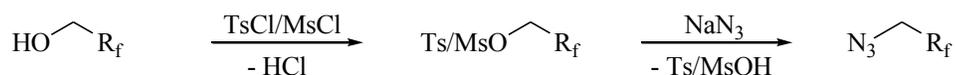
Eine Alternative zur nukleophilen Substitution ausgehend von Alkoholen stellt, wie bei der Synthese der Toluol- und Methansulfonate, die Mitsunobu-Reaktion dar.<sup>147,148</sup> Zur Synthese der Alkylazide wird dabei der Alkohol mit Triphenylphosphid, Diethylazodicarboxylat und Stickstoffwasserstoffsäure umgesetzt. Eine Eigenschaft dieser Reaktion ist, dass bei sekundären Alkoholen unter Inversion der Stereochemie nur ein Stereoisomer erhalten wird.<sup>149</sup> Anstelle der hochgefährlichen Stickstoffwasserstoffsäure ist auch der Einsatz von Diphenylphosphorylazid möglich.

Theoretisch können alle genannten Methoden auch mit fluorierten Alkylalkoholen angewendet werden. Praktisch zeigt sich jedoch, dass die stark elektronenziehenden Fluoratome starken Einfluss auf die Reaktivität und damit die Anwendbarkeit der Methoden aufweisen. In der Literatur findet sich daher hauptsächlich der Weg über die Mesylate und Tosylate.<sup>150</sup> Sowohl die Tosylate, als auch die Mesylate sind in guten Ausbeuten<sup>151,152</sup> zugänglich und die Darstellung ist durch die geringen Kosten der Edukte auch wirtschaftlich. In der Literatur sind daher fluorierte 1H,1H-Alkylazide und sogar Diazide bekannt.<sup>153</sup>

Im Vergleich der Reaktivität der Sulfonatester findet man in der Literatur, dass die Tosylgruppe einen deaktivierenden Effekt auf die S<sub>N</sub>2-Reaktion hat.<sup>154</sup> Die Mesylate zeigen bessere Ausbeuten, da sie eine geringere Empfindlichkeit gegen Hydrolyse und eine geringere sterische Hinderung des nukleophilen Angriffs besitzen.<sup>155</sup> Dieser Effekt ist auch in dieser Arbeit zu beobachten, was dazu führte, dass nach Testversuchen nur die Mesylate für die Reaktion zu den Aziden eingesetzt wurden.

Als beste Abgangsgruppe, mit einer im Vergleich zu den Tosylaten um 10<sup>4</sup> höheren Reaktivität<sup>156</sup> und auch bei langen fluorierten Alkylgruppen anwendbar, wird in der Literatur die Trifluormethansulfonylgruppe angegeben.<sup>155</sup> Der Nachteil dieser funktionellen Gruppe ist das kostenintensive Edukt Trifluormethansulfonylchlorid, welches eine wirtschaftliche Herstellung eines 1,2,3-Triazols unmöglich macht.

Der auch in dieser Arbeit verwendete Syntheseweg zu den Aziden ist in Schema 30 dargestellt.



**Schema 30: Reaktion von fluorhaltigen 1H,1H-Alkylalkoholen über die Tosylate bzw. Mesylate zu den fluorhaltigen 1H,1H-Alkylaziden.**

Die zur Darstellung von den fluorhaltigen 1H,1H-Alkylaziden benötigten Mesylate und Tosylate werden ausgehend von den korrespondierenden Alkoholen und Methansulfonylchlorid bzw. Toluolsulfonsäurechlorid dargestellt. Die eingesetzten Alkohole sind in Abbildung 49 dargestellt.

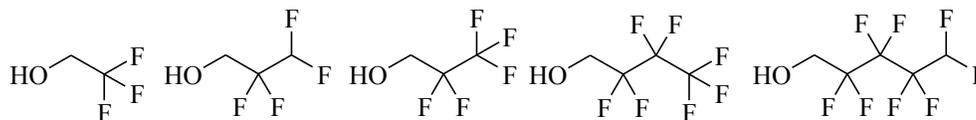


Abbildung 49: Als Ausgangsverbindungen eingesetzte fluorierte 1H,1H-Alkylalkohole.

Da in der Literatur nur wenig Analytik über die Mesylate und Tosylate bekannt ist, wurden weitere Untersuchungen dieser Verbindungen vorgenommen.

#### 4.1.1 Fluorhaltige 1H,1H-Alkyltoluolsulfonate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 1H,1H-Trifluorethyltoluolsulfonat (**42**), 1H,1H-Pentafluorpropyltoluolsulfonat (**43**), 1H,1H-Heptafluorbutyltoluolsulfonat (**44**) und 1H,1H,5H-Octafluor-pentyltoluolsulfonat (**45**) aus den entsprechenden Alkoholen dargestellt. Die erhaltenen Toluolsulfonate sind in Abbildung 50 dargestellt.

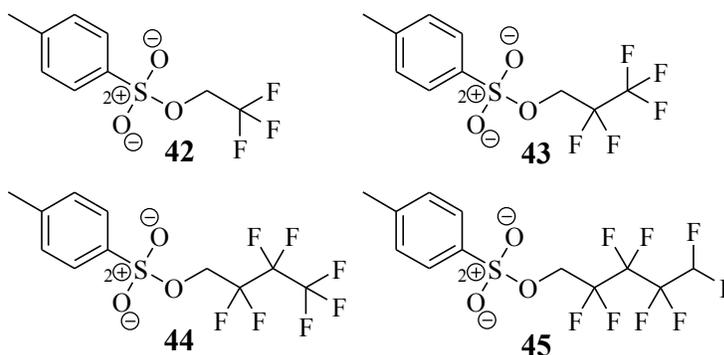
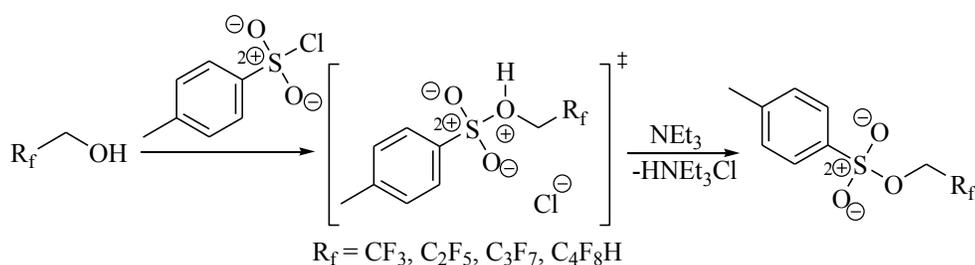


Abbildung 50: Strukturen der dargestellten fluorierten 1H,1H-Alkyltoluolsulfonate.

Alle dargestellten Verbindungen sind literaturbekannt.<sup>150,157,158,159</sup> In der Literatur finden sich entsprechend auch mehrere Synthesewege, die sich hauptsächlich in der Wahl der in der Substitutionsreaktion verwendeten Base unterscheiden. In allen Synthesevorschriften wird Toluolsulfonylchlorid als Donor der Toluolsulfonsäuregruppe verwendet. Die entsprechenden Anhydride sind oft schwer zugänglich und instabil gegenüber organischen Verunreinigungen.<sup>160</sup>

Zur Entfernung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs aus dem Reaktionsgleichgewicht werden verschiedene Basen eingesetzt, unter anderem Kaliumhydroxid<sup>158</sup>, Natriumhydroxid<sup>161</sup>, Pyridin<sup>162</sup> und Triethylamin.<sup>163</sup>

In dieser Arbeit wird gemäß der Vorschrift von Funabiki *et al.*<sup>163</sup> *p*-Toluolsulfonsäurechlorid zu einer Lösung des fluorierten 1H,1H-Alkylalkohols in Dichlormethan gegeben und diese Mischung bei 0 °C tropfenweise mit Triethylamin versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion durch Zugabe gesättigter Natriumchloridlösung beendet. Durch Extraktion mit Diethylether, Waschen mit Ammoniaklösung und gesättigter Natriumchloridlösung, Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösemittels erhält man das Produkt NMR-rein in guten Ausbeuten (Schema 31).



**Schema 31: Synthese der fluorierten 1H,1H-Alkyltoluolsulfonate aus den entsprechenden Alkoholen mit Tosylchlorid und Triethylamin.**

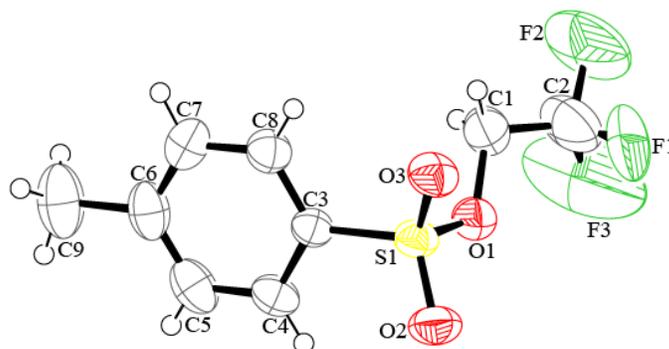
Alle dargestellten fluorierten Toluolsulfonate sind bei Raumtemperatur kristalline, farblose Feststoffe. Sie zeigen keine Hygroskopie und es ist möglich sie an Luft über mehrere Monate zu lagern. Die Verbindungen sind in Chloroform, Diethylether und Dimethylsulfoxid sehr gut löslich. Eine Charakterisierung mit DSC wurde nicht durchgeführt.

Die Verbindungen wurden mit Infrarot-, Raman- und NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F) charakterisiert. Die Zusammensetzung der Substanzen wurde elementaranalytisch bestimmt. Weiterhin konnte **42**, **43** und **44** die Einkristall-Röntgenstruktur bestimmt werden.

#### 4.1.1.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1H,1H-Trifluorethyltoluolsulfonat

Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer Lösung von **42** in Ethylacetat durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur gewonnen. 1H,1H-Trifluorethyltoluolsulfonat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Elementarzelle hat Abmessungen von  $a = 9.8154(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.2643(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.711(1) \text{ \AA}$ . Die Winkel besitzen Werte von  $\alpha = \gamma = 90^\circ$

und  $\beta = 90.895(4)^\circ$ . Das Volumen der Elementarzelle liegt bei  $1121.7(1) \text{ \AA}^3$ . Die berechnete Dichte bei 200 K beträgt  $1.5055 \text{ g/cm}^3$ . In folgender Abbildung ist die asymmetrische Einheit von **42** abgebildet. Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

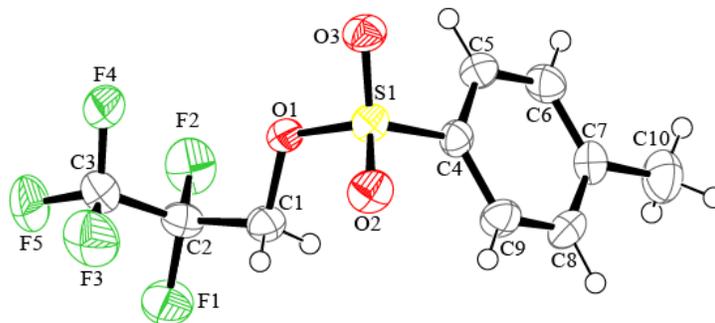


**Abbildung 51:** *Asymmetrische Einheit von 1H,1H-Trifluorethyltoluolsulfonat als Ortep Abbildung.*

Die Ellipsoide der Fluoratome sind stark vergrößert. Diese Beobachtung resultiert aus der Rotation der  $\text{CF}_3$ -Gruppen in der Verbindung. Da nur ein  $wR_2$ -Faktor von 0.1818 erreicht werden konnte und keine weiteren Auffälligkeiten zu erkennen sind, wurde für diese Verbindung auf eine weitere Diskussion der Struktur verzichtet.

#### 4.1.1.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1H,1H-Pentafluorpropyltoluolsulfonat

Aus einer Lösung von **43** in Isopropanol konnten durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten werden. **43** kristallisiert mit vier Formeleinheiten in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Abmessungen der Elementarzelle sind  $a = 10.8947(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4114(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.674(1) \text{ \AA}$  und der Winkel  $\beta$  beträgt  $93.216(6)^\circ$ . Die Winkel  $\alpha$  und  $\gamma$  sind gemäß dem monoklinen Kristallsystem  $90^\circ$ . Das Volumen der Elementarzelle beläuft sich auf  $1216.9(1) \text{ \AA}^3$  und die daraus berechnete Dichte bei 200 K beträgt  $1.664 \text{ g/cm}^3$ . Die folgende Abbildung zeigt die asymmetrische Einheit von 1H,1H-Pentafluorpropyltoluolsulfonat. Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome sind als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.



**Abbildung 52: Asymmetrische Einheit von 1H,1H-Pentafluorpropyltoluolsulfonat als Ortep Abbildung.**

In der Molekülstruktur von **43** findet man im Benzolring erwartungsgemäß C-C-Bindungslängen von 1.369(3) Å (C5-C6) bis 1.389(3) Å (C4-C5).<sup>164</sup> Der Abstand C7-C10 beträgt 1.499(3) Å und ist somit leicht kürzer als für eine C-C-Einfachbindung erwartet.<sup>63</sup> Diese Beobachtung wird allerdings durch die Bindung an ein aromatisches System erklärt. Die restlichen C-C-Bindungslängen liegen mit 1.502(3) Å (C1-C2) und 1.508(3) Å (C2-C3) ebenfalls leicht unter der für eine Einfachbindung erwarteten Länge.

Die C-F-Bindungslängen in der CF<sub>2</sub>-Gruppe liegen mit Werten von 1.352(2) Å (C2-F1) und 1.356(2) Å (C2-F2) relativ genau an dem von Hollemann und Wiberg angegebenen Wert für eine C-F-Einfachbindung (1.36 Å).<sup>63</sup> Die Kohlenstoff-Fluorabstände in der CF<sub>3</sub>-Gruppe liegen mit Werten zwischen 1.322(3) Å (C3-F5) bis 1.328(3) Å (C3-F4) leicht darunter. Die verkürzte Bindungslänge in der CF<sub>3</sub>-Gruppe wurde schon in anderen fluorierten Verbindungen gefunden und kann somit bestätigt werden.<sup>165</sup>

Die am Schwefel festgestellten Bindungslängen liegen allesamt unter den in der Literatur angegebenen Werten.<sup>63</sup> Die Bindungslänge der Schwefel-Kohlenstoffbindung beträgt 1.741(2) Å (C4-S1) im Vergleich zum in der Literatur angegebenen Wert für ein S-C-Einfachbindung von 1.81 Å. Die Bindungen zu den einfach koordinierten Sauerstoffatomen sind 1.418(2) Å (O3-S1) und 1.421(2) Å (O2-S1) lang. Die Bindungslänge zum zweifach koordinierten Sauerstoffatom beträgt 1.594(1) Å (O1-S1). Eine mögliche Erklärung für die kürzeren Atomabstände ist eine Wechselwirkung der Sulfonylfunktion mit dem aromatischen System. Die Bindungslänge der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung entspricht mit 1.437(3) Å (C1-O1) der Erwartung.

#### 4.1.1.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1H,1H-Heptafluorbutyltoluolsulfonat

Durch langsames Verdunsten des Lösemittels aus einer Lösung von **44** in Isopropanol wurden geeignete Einkristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten. **44** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Abmessungen der Elementarzelle betragen  $a = 32.251(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.334(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.715(4) \text{ \AA}$  mit  $\beta = 102.758(5)^\circ$  woraus sich ein Zellvolumen von  $2795(5) \text{ \AA}^3$  ergibt. Daraus errechnet sich bei 200 K eine Dichte von  $1.684 \text{ g/cm}^3$ . Die asymmetrische Einheit von **44** ist in Abbildung 53 mit thermischen Ellipsoiden dargestellt, die 50% Wahrscheinlichkeit der Atome repräsentieren (außer Wasserstoffatome).

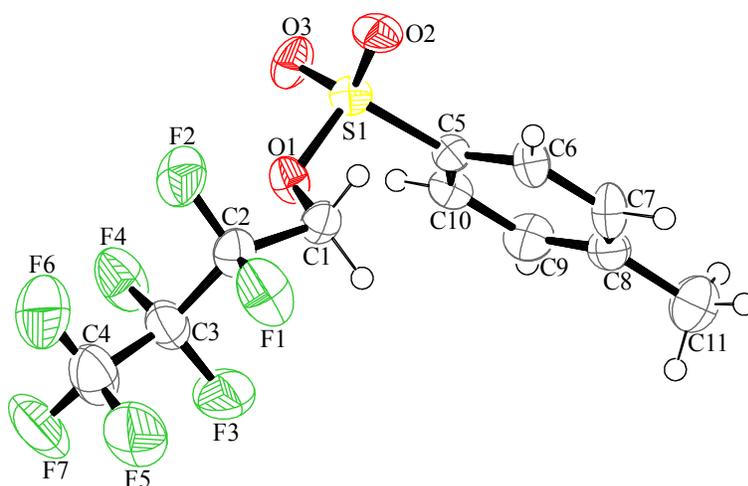


Abbildung 53: Asymmetrische Einheit von **44** als Ortep Abbildung.

Die Bindungssituation im 1H,1H-Heptafluorbutyltoluolsulfonat spiegelt die Gegebenheiten bei Verbindung **43** wieder. Für die C-C-Bindungen im Benzolring von Verbindung **44** werden Bindungslängen zwischen  $1.367(9) \text{ \AA}$  (C9-C10) und  $1.401(8) \text{ \AA}$  (C7-C8) gefunden. Der C-C-Abstand zur Methylgruppe beträgt  $1.508(9) \text{ \AA}$  (C8-C11). Die weiteren C-C-Bindungslängen liegen zwischen  $1.492(8) \text{ \AA}$  (C1-C2) und  $1.549(9) \text{ \AA}$  (C2-C3) und somit im Mittel ( $1.517 \text{ \AA}$ ) näher am Literaturwert für eine C-C-Einfachbindung als bei Verbindung **43** ( $1.505 \text{ \AA}$ ).<sup>63</sup>

Die C-F-Atomabstände der CF<sub>2</sub>-Gruppen sind im Bereich von  $1.344(7) \text{ \AA}$  (C3-F4) bis  $1.377(8) \text{ \AA}$  (C3-F3) zu finden und entsprechen somit im Mittel ( $1.354 \text{ \AA}$ ) gut der Angabe von Hollemann und Wiberg ( $1.36 \text{ \AA}$ ).<sup>63</sup> Wie schon bei Verbindung **43** werden die Abstände in der CF<sub>3</sub>-Gruppe mit niedrigeren Werten zwischen  $1.31(1) \text{ \AA}$  (C4-F6) und  $1.329(9) \text{ \AA}$  (C4-F5) festgestellt.

Wie bei Verbindung **43** werden auch bei 1H,1H-Heptafluorbutyltoluolsulfonat die Atomabstände am Schwefel mit geringeren Längen als in der Literatur angegeben gefunden.<sup>63</sup> Hier betragen die Schwefel-Kohlenstoffbindung 1.737(6) Å (C5-S1), die Bindungen zu den einfach koordinierten Sauerstoffatomen im Mittel 1.427 Å und die Bindung zum zweifach koordinierten Sauerstoffatom 1.590(4) Å (O1-S1). Der Abstand zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff liegt mit 1.440(6) Å (C1-O1) wiederum im Bereich des Literaturwerts von 1.43 Å.<sup>63</sup>

#### 4.1.1.4 NMR-Spektroskopie von den fluorierten 1H,1H-Alkyltoluolsulfonaten

Die dargestellten Verbindungen wurden mit <sup>1</sup>H, {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und werden im Folgenden diskutiert.

Im <sup>1</sup>H-Spektrum liegen die Signale der Wasserstoffatome der Tosylgruppe von **42**, **43** und **44** bei annähernd identischen Verschiebungswerten von 2.44 ppm, 7.37 ppm und 7.79 ppm (maximale Abweichung ± 0.01 ppm). Das Signal bei 2.44 ppm ist ein Singulett, das aufgrund der chemischen Verschiebung und der beobachteten Aufspaltung der Methylgruppe zugeordnet werden kann. Die Signale im für aromatische Wasserstoffatome typischen Bereich spalten jeweils in ein Dublett mit Kopplungskonstanten von <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz (Signale bei 7.37 ppm und 7.79 ppm) auf. Die Zuordnung der Signale zu den Wasserstoffatomen im aromatischen System der Tosylgruppe ist durch Vergleich mit Literaturwerten möglich.<sup>166</sup> Das Signal bei 7.37 ppm stammt von den HC<sub>Ring</sub>CCH<sub>3</sub>-Wasserstoffatomen, wohingegen die HC<sub>Ring</sub>CS-Wasserstoffatome das Signal bei 7.79 ppm verursachen.

Das Signal der CH<sub>2</sub>-Wasserstoffatome wird mit zunehmender Länge der fluorierten Alkylgruppe von 4.33 ppm Richtung Tieffeld (4.43 ppm) verschoben. Im Spektrum von **42** spaltet das Signal der CH<sub>2</sub>-Wasserstoffatome aufgrund der Kopplung zu den Fluoratomen der benachbarten CF<sub>3</sub>-Gruppe mit einer Kopplungskonstante von 8.0 Hz (<sup>3</sup>J<sub>FH</sub>) zu einem Quartett auf. Im Spektrum von **43** resultiert aus der Kopplung der CH<sub>2</sub>-Wasserstoffatome mit den Fluoratomen der angrenzenden CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>-Gruppe eine Aufspaltung in ein Triplett von Quartetts mit Kopplungskonstanten von <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 12.3 Hz und <sup>4</sup>J<sub>FH</sub> = 1.0 Hz. Die Wasserstoffatome der CH<sub>2</sub>-Gruppe in **44** koppeln mit den Fluoratomen der danebenliegenden CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-Gruppe, was zu einem Triplett von Triplets mit den Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 12.3 Hz und <sup>4</sup>J<sub>FH</sub> = 1.2 Hz im <sup>1</sup>H-Spektrum führt.

Im <sup>1</sup>H-Spektrum von Verbindung **45** liegen die Signale der Wasserstoffatome der Tosylgruppe bei 2.42 ppm, 7.35 ppm und 7.77 ppm. Die Zuordnung der Signale erfolgt analog zu **42**, **43** und **44**. Bei den Signalen der aromatischen Wasserstoffatome sind erwartungsgemäß Aufspaltungen

zu Dubletts zu sehen, wobei die Kopplungskonstante mit  $^3J_{HH} = 8.3$  Hz (Signal bei 7.35 ppm und 7.77 ppm) ermittelt wird. Das Signal der  $CH_2$ -Wasserstoffatome ist wie bei **44** wegen der Kopplung zu den Fluoratomen der benachbarten  $CF_2CF_2$ -Gruppe in ein Triplet von Triplets mit den Kopplungskonstanten  $^3J_{FH} = 13.1$  Hz und  $^4J_{FH} = 1.2$  Hz aufgespalten. Die chemische Verschiebung des Signals liegt bei 4.42 ppm. Zusätzlich tritt bei 6.00 ppm das Signal des  $CF_2H$ -Wasserstoffatoms auf, das aufgrund der Kopplung mit den Fluoratomen am selben und am benachbarten Kohlenstoffatom in ein Triplet von Triplets mit Kopplungskonstanten von  $^2J_{FH} = 52.0$  Hz und  $^3J_{FH} = 5.3$  Hz aufgespalten ist.

Die  $\{^1H\}^{13}C$ -NMR-Spektren von Verbindung **42-45** weisen jeweils die Kohlenstoffsignale der Toluolsulfonsäuregruppe in nahezu identischen Verschiebungen auf. Die Kohlenstoffsignale der  $CH_3$ -Gruppen liegen als Singulett bei 21.6 ppm (**45**) und 21.7 ppm (**42**, **43**, **44**). Die Ringkohlenstoffatome bilden ebenfalls Singulets bei 128.1 ppm ( $HC_{Ring}CS$ ), 130.2 ppm ( $HC_{Ring}CCH_3$ ), 131.7 ppm ( $SC_{Ring}$ ) und 146.2 ppm ( $C_{Ring}CH_3$ ). Die Länge der fluorierten Alkylgruppe hat auf die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale der Toluolsulfonsäuregruppe keinen Einfluss

Die Signale der  $CH_2$ -Kohlenstoffatome werden mit zunehmender Länge der fluorierten Seitenkette von 63.6 ppm ins Tieffeld (63.9 ppm) verschoben. Das Kohlenstoffsignal der  $CH_2$ -Gruppe in Verbindung **42** fällt aus diesem Trend mit einer chemischen Verschiebung von 64.6 ppm heraus. Diese Beobachtung kann auf die größere Anzahl von Fluoratomen in unmittelbarer Nachbarschaft zurückgeführt werden. Das Signal des  $CH_2$ -Kohlenstoffatoms in **42** ist durch eine  $^2J_{CF}$ -Kopplung (38.0 Hz) zu den Fluoratomen der benachbarten  $CF_3$ -Gruppe in ein Quartett aufgespalten. Für **43**, **44** und **45** werden Triplets mit  $^2J_{CF}$ -Kopplungskonstanten von 28.8 Hz, 27.8 Hz und 27.0 Hz gefunden. Die Aufspaltung in Triplets resultiert aus der Kopplung der Kohlenstoffatome mit den Fluoratomen der benachbarten  $CF_2$ -Gruppen. Mit zunehmender Länge der fluorierten Alkylkette nimmt die Frequenz der Kopplung zwischen dem Kohlenstoffatom der  $CH_2$ -Gruppe und den Fluoratomen der benachbarten  $CF_2$ -Gruppe ab.

Die Kohlenstoffsignale der  $CF_3$ -Gruppen liegen bei 122.0 ppm (**42**), 118.2 ppm (**43**) und 117.4 ppm (**44**). Die Signale sind durch die Kopplung des Kohlenstoffatoms zu den unmittelbar gebundenen Fluoratomen in Quartetts mit Kopplungskonstanten von  $^1J_{CF} = 277.7$  Hz (**42**),  $^1J_{CF} = 286.3$  Hz (**43**) und  $^1J_{CF} = 287.3$  Hz (**44**) aufgespalten. Bei **43** und **44** resultiert aus der Kopplung zu den Fluoratomen der angrenzenden  $CF_2$ -Gruppe eine weitere Aufspaltung in Triplets mit  $^2J_{CF}$ -Kopplungskonstanten von 34.3 Hz und 33.3 Hz. Im Spektrum von **43** findet man das Signal der  $CF_2$ -Gruppe als Triplet von Quartetts mit Kopplungskonstanten von  $^1J_{CF} = 256.9$  Hz und  $^2J_{CF} = 38.3$  Hz bei einer chemischen Verschiebung von 111.3 ppm. Die beobachtete Aufspaltung resultiert aus der Kopplung des Kohlenstoffatoms zu den direkt gebundenen Fluoratomen und den an das benachbarte Kohlenstoffatom gebundenen

Fluoratomen. Bei **44** tritt das Signal des an die CH<sub>2</sub>-Gruppe gebundenen CF<sub>2</sub>-Kohlenstoffatoms bei 113.2 ppm ebenfalls als Triplet von Triplets mit einer <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung von 258.6 Hz und einer <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung von 30.9 Hz auf. Das Kohlenstoffatom benachbart zur CF<sub>3</sub>-Gruppe verursacht im {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-Spektrum ein Signal bei 108.5 ppm. Durch die Kopplung zu den beiden direkt gebundenen Fluoratomen und die Kopplung zu den Fluoratomen der benachbarten CF<sub>2</sub>- und CF<sub>3</sub>-Gruppen resultiert eine Aufspaltung in ein Triplet (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 265.3 Hz) von Multipletts.

Bei Substanz **45** sind vier verschiedene CF<sub>2</sub>-Gruppen vorhanden, deren Kohlenstoffatome Signale in einem engen Bereich des Spektrums liefern. Das CF<sub>2</sub>H-Kohlenstoffatom führt zu einem Triplet von Triplets bei 107.6 ppm, das aus der <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung (254.3 Hz) und der <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung (31.1 Hz) zu den umliegenden Fluoratomen resultiert. Das Signal des CF<sub>2</sub>-Kohlenstoffatoms in Nachbarschaft der CH<sub>2</sub>-Gruppe liegt bei 113.8 ppm und ist aufgrund der gleichen Fluorumgebung ebenfalls in ein Triplet von Triplets aufgespalten (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 258.5 Hz und <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.1 Hz). Die beiden mittleren CF<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome können anhand der Signale im {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nicht einwandfrei identifiziert werden. Da Verbindung **45** nur das Edukt für weitere Reaktionen darstellt, wurde auf die Klärung mittels zweidimensionaler NMR-Spektren verzichtet. Durch Analogieschluss (siehe Punkt 4.1.4.1) kann jedoch dem CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-Kohlenstoffatom das Multiplett bei 110.7 ppm und dem CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H-Kohlenstoffatom das Multiplett bei 110.1 ppm zugeordnet werden.

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von Substanz **42** bilden die Fluoratome der CF<sub>3</sub>-Gruppe das Signal bei -74.37 ppm, welches aufgrund der Wechselwirkung mit den Wasserstoffatomen der benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe in ein Triplet (<sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 8.0 Hz) aufgespalten ist.

Die CF<sub>3</sub>-Fluoratome von Verbindung **43** treten im <sup>19</sup>F-NMR bei -84.05 ppm als Singulett auf. Das Triplet bei -123.90 ppm im <sup>19</sup>F-Spektrum von **43** stammt von den Fluoratomen der CF<sub>2</sub>-Gruppe und kommt durch die Kopplung (<sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 12.3 Hz) der Fluoratome mit den Wasserstoffatomen der angrenzenden CH<sub>2</sub>-Einheit zustande.

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **44** ist das Signal von CF<sub>3</sub> in ein Triplet (-81.38 ppm) aufgespalten, was auf eine homonukleare Kopplung (<sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 9.4 Hz) der Fluoratome der CF<sub>3</sub> und der angrenzenden CF<sub>2</sub>-Gruppe zurückzuführen ist. Die Fluoratome der beiden CF<sub>2</sub>-Gruppen von Verbindung **44** bilden Multipletts bei -120.96 ppm (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>) und -127.89 ppm (CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). Die starke Aufspaltung ist durch die inhomogene Umgebung dieser Gruppen mit Fluor- und Wasserstoffatomen zu erklären.

Bei Verbindung **45** treten im <sup>19</sup>F-NMR Multipletts bei -120.28 ppm, -125.59 ppm, -130.46 ppm und -137.91 ppm auf. Durch einen Vergleich der Kopplungskonstanten mit den im <sup>1</sup>H-NMR aufgetretenen Kopplungskonstanten kann der CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-Gruppe das Signal bei -120.28 ppm und der CF<sub>2</sub>H-Gruppe das Signal bei -137.91 ppm zugeordnet werden. Bei der

$\text{CH}_2\text{CF}_2$ -Gruppe gelingt dies wegen der grundsätzlichen Aufspaltung in ein Triplett, resultierend aus der Wechselwirkung mit der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Analog ist das Signal bei  $-137.91$  ppm in ein Dublett von Multipletts aufgespalten, was auf das Wasserstoffatom in der  $\text{CF}_2\text{H}$ -Einheit zurückzuführen ist. Die Zuordnung der anderen Signale ist anhand des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums nicht möglich. Analog zu 4.1.4.1 kann das Multiplett bei  $-125.59$  ppm jedoch den Fluoratomen in der  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -Gruppe und das Multiplett bei  $-130.46$  ppm der  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppe beigeordnet werden.

#### 4.1.2 Fluorhaltige 1H,1H-Alkylmethansulfonate

Als Edukte für die Umsetzung zu den entsprechenden Aziden konnten 1H,1H,3H-Tetrafluorpropylmethansulfonat (**46**), 1H,1H-Pentafluorpropylmethansulfonat (**47**), 1H,1H-Heptafluorbutylmethansulfonat (**48**) und 1H,1H,5H-Octafluorpentylmethansulfonat (**49**) dargestellt werden (Abbildung 54).

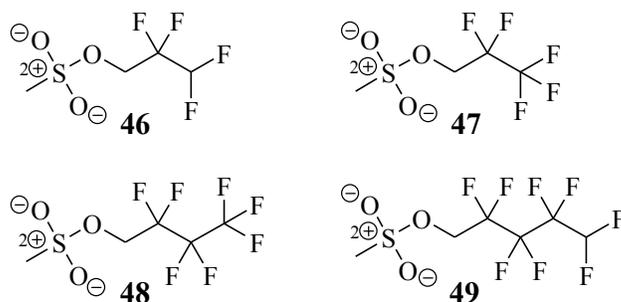
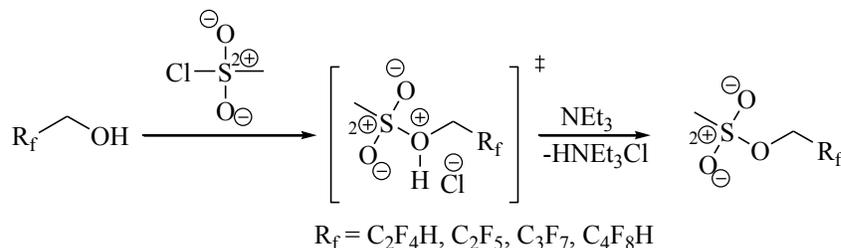


Abbildung 54: Strukturen der dargestellten fluorierten 1H,1H-Alkylmethansulfonate.

Die Verbindungen wurden IR- und NMR ( $^1\text{H}$ ,  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ )-spektroskopisch untersucht. In einer massenspektrometrischen Untersuchung der Substanzen konnten die Molekülpeaks gefunden werden. Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde elementaranalytisch bestätigt.

Die dargestellten Verbindungen sind bereits in der Literatur bekannt.<sup>150,167</sup> Die in der Literatur angegebenen Synthesemethoden verlaufen analog der Synthese der Toluolsulfonate. Als Sulfonylierungsreagenz wird generell Methansulfonylchlorid verwendet. Die Synthesewege unterscheiden sich lediglich in der Wahl der Base, die der Entfernung des Chlorwasserstoffs aus dem Reaktionsgleichgewicht dient. Nach der Vorschrift von Crossland und Servis<sup>152</sup> wird eine Lösung des fluorierten 1H,1H-Alkylalkohols in Dichlormethan bei  $0^\circ\text{C}$  tropfenweise mit Methansulfonylchlorid versetzt. Zum Ansatz wird bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von Triethylamin in Dichlormethan zugegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 3 h gerührt.

Durch Waschen der organischen Phase mit Wasser, 25%iger Ammoniaklösung und gesättigter Natriumchloridlösung, anschließendes Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man das Produkt in sehr guten Ausbeuten (Schema 32).



*Schema 32: Synthese der fluorierten 1H,1H-Alkylmethansulfonate aus den entsprechenden Alkoholen mit Methansulfonylchlorid und Triethylamin.*

Die dargestellten Verbindungen **46-49** sind bei Raumtemperatur farblose bis rote Flüssigkeiten. Die Farbigkeit der Substanzen wird auf in Spuren vorkommende Verunreinigungen der Substanzen zurückgeführt. Die Verbindungen lösen sich in Chloroform, Diethylether und Dimethylsulfoxid sehr gut. Eine Charakterisierung mit DSC wurde nicht durchgeführt.

#### 4.1.2.1 NMR-Spektroskopie von den fluorierten 1H,1H-Alkylmethansulfonaten

Von den Substanzen wurden  $^1\text{H}$ ,  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Im Fall von Verbindung **49** wurde außerdem ein  $^{19}\text{F}$  breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und  $^{19}\text{F}$  selektiv entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen um eine genaue Zuordnung der Kohlenstoff- und Fluorsignale zu ermöglichen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen **46-49** tritt bei 3.05 ppm (**46**), 3.09 ppm (**47**), 3.08 ppm (**48**) und 3.06 ppm (**49**) jeweils das Signal der Methylwasserstoffatome als Singulett auf. Das Signal der Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe wird mit zunehmender Länge der fluorierten Alkylkette in der Verbindung von 4.48 ppm (**46**) Richtung Tieffeld (4.59 ppm, **49**) verschoben. Aufgrund der Kopplung mit den Fluoratomen der angrenzenden fluorierten Kohlenstoffatome liegen die Signale aufgespalten vor. Bei **46** und **49** erkennt man ein Triplett von Triplets mit Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{FH}} = 12.6$  Hz und  $^4J_{\text{FH}} = 1.3$  Hz beziehungsweise  $^3J_{\text{FH}} = 13.4$  Hz und  $^4J_{\text{FH}} = 1.2$  Hz. Bei den Verbindungen **47** und **48** ist nur eine Aufspaltung in Triplets mit Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{FH}} = 12.5$  Hz und  $^3J_{\text{FH}} = 13.2$  Hz zu verzeichnen. Zusätzlich ist bei **46** und **49** das Signal des Wasserstoffatoms der  $\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppe bei 5.90 ppm

respektive 6.03 ppm zu sehen. Auch hier verschoben sich die Signale mit zunehmendem Fluorgehalt der Moleküle zum Tieffeld. Die Signale des  $\text{CF}_2\text{H}$ -Wasserstoffatoms sind durch die Wechselwirkung mit den Fluoratomen in der Umgebung in Triplets von Triplets mit Kopplungskonstanten von  ${}^2J_{\text{FH}} = 52.7$  Hz und  ${}^3J_{\text{FH}} 3.9$  Hz beziehungsweise  ${}^2J_{\text{FH}} = 51.8$  Hz und  ${}^3J_{\text{FH}} = 5.3$  Hz aufgespalten.

Das Signal des Methylkohlenstoffatoms im  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen **46-49** bildet bei 37.8 ppm (**46**), 38.1 ppm (**47**), 38.1 ppm (**48**) und 38.0 ppm (**49**) jeweils ein Singulett. Das Kohlenstoffatom der  $\text{CH}_2$ -Gruppe koppelt in allen Verbindungen mit den Fluoratomen der benachbarten  $\text{CF}_2$ -Gruppe und verursacht aus diesem Grund Triplets bei 63.8 ppm (**46**), 63.1 ppm (**47**), 63.2 ppm (**48**) und 63.7 ppm (**49**) mit  ${}^2J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstanten von 29.6 Hz (**46**), 28.4 Hz (**47**), 27.5 Hz (**48**) und 27.0 Hz (**49**). Die beobachtete  ${}^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung nimmt mit zunehmender Länge der fluorierten Alkylgruppe ab.

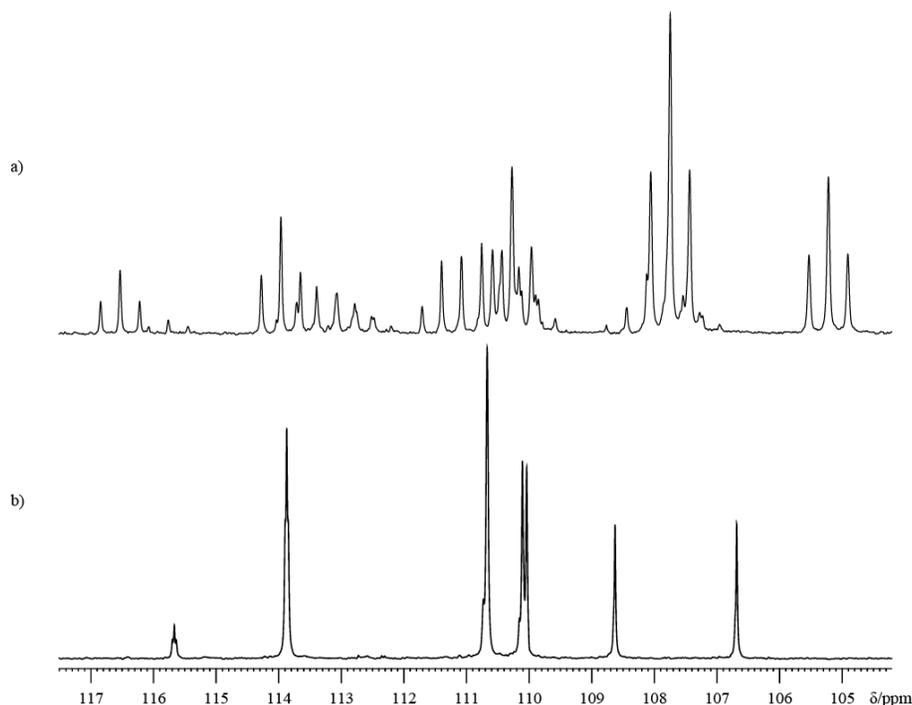
Die fluorierten Kohlenstoffatome von Substanz **46** verursachen im  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Signale bei 109.0 ppm und 113.4 ppm. Beide Signale sind durch die Kopplung der Kohlenstoffatome mit den direkt gebundenen und den benachbarten Fluoratomen in ein Triplett von Triplets mit Kopplungskonstanten von  ${}^1J_{\text{CF}} = 250.0$  Hz und  ${}^2J_{\text{CF}} = 35.7$  Hz beziehungsweise  ${}^1J_{\text{CF}} = 251.0$  Hz und  ${}^2J_{\text{CF}} = 28.3$  Hz aufgespalten. Durch Betrachtung der Ergebnisse unter 4.1.4.1 findet man, dass das Signal bei 109.0 ppm zum tertiären  $\text{CF}_2\text{H}$ -Kohlenstoffatom und das Signal bei 113.4 ppm zum quartären  $\text{CF}_2$ -Kohlenstoffatom gehört.

Bei Verbindung **47** liegt das Signal des  $\text{CF}_2$ -Kohlenstoffatoms als Triplett von Quartetts mit Kopplungskonstanten von  ${}^1J_{\text{CF}} = 256.5$  Hz und  ${}^2J_{\text{CF}} = 38.4$  Hz bei einer chemischen Verschiebung von 111.4 ppm und das Signal des  $\text{CF}_3$ -Kohlenstoffatoms als Quartett von Triplets mit Kopplungskonstanten von  ${}^1J_{\text{CF}} = 286.0$  Hz und  ${}^2J_{\text{CF}} = 34.3$  Hz bei einer chemischen Verschiebung von 118.2 ppm vor.

1H,1H-Heptafluormethansulfonat (**48**) besitzt im  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß drei Signale von fluorierten Kohlenstoffatomen. Das Signal bei 108.5 ppm stammt vom  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ -Kohlenstoffatom und ist wegen der Kopplung des Kohlenstoffatoms zu den gebundenen und benachbarten Fluoratomen in ein Triplett von Multipletts aufgespalten. Bei 113.3 ppm liegt ein Triplett von Triplets mit Kopplungskonstanten von  ${}^1J_{\text{CF}} = 257.9$  Hz und  ${}^2J_{\text{CF}} = 31.1$  Hz, das aufgrund der Aufspaltung dem  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ -Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Das Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe liegt bei 117.4 ppm und spaltet aufgrund der drei an das Kohlenstoffatom gebundenen Fluoratome und der zwei benachbarten Fluoratome in ein Quartett von Triplets mit Kopplungskonstanten von  ${}^1J_{\text{CF}} = 287.1$  Hz und  ${}^2J_{\text{CF}} = 33.4$  Hz auf.

Im  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -Spektrum von Verbindung **49** sind zwei Triplets von Triplets bei 107.7 ppm und 114.0 ppm mit  ${}^1J_{\text{CF}}$ -Kopplungen von 254.0 Hz bzw. 258.1 Hz und  ${}^2J_{\text{CF}}$ -Kopplungen von 31.3 Hz

bzw. 31.4 Hz zu erkennen. Weiterhin treten bei 110.1 ppm und 110.7 ppm Multipletts auf. Für die genaue Zuordnung der Kohlenstoffatome wird das  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ -NMR diskutiert. In diesem Spektrum ist bei 38.0 ppm das Signal des Methylkohlenstoffatoms zu erkennen, welches durch die Kopplung des Kohlenstoffatoms zu den drei gebundenen Wasserstoffatomen in ein Quartett mit der Kopplungsfrequenz von  $^1J_{\text{CH}} = 140.1$  Hz aufgespalten ist. Das Signal der  $\text{CH}_2$ -Gruppe liegt bei 63.7 ppm als Triplett mit einer  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung von 153.4 Hz vor. Die Signale der fluorierten Kohlenstoffatome liegen bei 107.7 ppm, 110.1 ppm, 110.7 ppm und 114.0 ppm. In Abbildung 55 sind die Signale der fluorierten Kohlenstoffatome im  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zu den Signalen im  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dargestellt.



**Abbildung 55:** Ausschnitte aus dem  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (a) und dem  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 1H,1H,5H-Octafluorpentylmethansulfonat mit den Signalen der fluorierten Kohlenstoffatome.

Das Signal bei 107.7 ppm spaltet im  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu einem Dublett mit einer Kopplungsfrequenz von  $^1J_{\text{CH}} = 195.3$  Hz auf, was eine Zuordnung dieses Signals zum  $\text{CF}_2\text{H}$ -Kohlenstoffatom ermöglicht. Das Signal im  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  Spektrum bei 107.7 ppm (Triplett von Triplett) stimmt mit diesem Befund überein. Bei 110.1 ppm wird im  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$  Spektrum ein Dublett mit einer  $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung von 6.8 Hz gefunden. Dieses Signal gehört somit zur  $\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppe benachbartem Kohlenstoffatom, welches im  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  Spektrum aufgrund der vielen Fluoratome in der Umgebung zu einem Multiplett aufspaltet. Das Signal bei 110.7 ppm liegt im

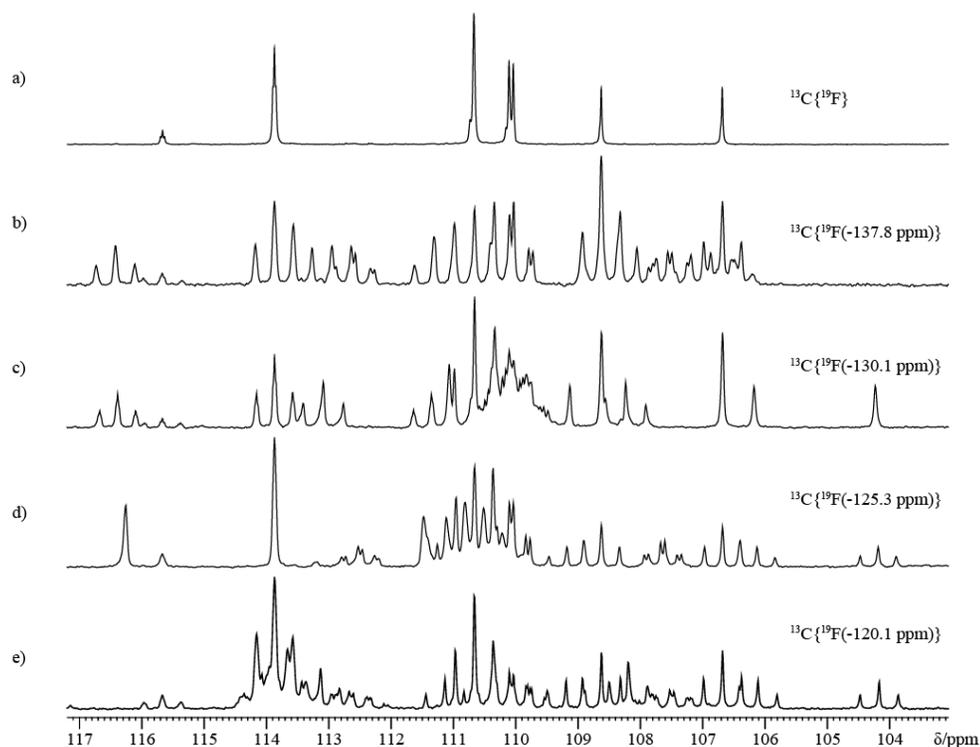
fluorentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unaufgespalten vor und kann so dem  $\text{CF}_2$ -Kohlenstoffatom zugeordnet werden, der keine Wasserstoffatome in der Umgebung besitzt ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ). Bei 114.0 ppm wird ein Triplett mit der Kopplung  $^2J_{\text{CH}} = 2.3$  Hz gefunden. Dieses Signal kann aufgrund der Kopplung zu zwei benachbarten Wasserstoffatomen dem  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Mit dem  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist somit eine vollständige Zuordnung der Signale zu den Kohlenstoffatomen möglich.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **46** tritt bei -124.58 ppm das Signal der  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ -Fluoratome durch die Kopplung zu den benachbarten Fluoratomen und Wasserstoffatomen als Triplett ( $^3J_{\text{FH}} = 12.6$  Hz) von Multipletts auf. Das Dublett ( $^2J_{\text{FH}} = 52.7$  Hz) von Multipletts bei -138.27 ppm stammt von den  $\text{CF}_2\text{H}$ -Fluoratomen.

Das Spektrum von Verbindung **47** weist ein Singulett bei -84.11 ppm von den Fluoratomen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe und ein Triplett bei -124.09 ppm von den Fluoratomen der  $\text{CF}_2$ -Gruppe auf. Die Aufspaltung zum Triplett mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{FH}} = 12.5$  Hz kommt durch die Wechselwirkung mit der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe zustande. Eine weitere Aufspaltung der Signale durch homonukleare Kopplung der verschiedenen Fluoratome miteinander ist nicht zu beobachten.

Bei Verbindung **48** wird ein Triplett mit  $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplung von 9.3 Hz bei -81.58 ppm, ein Multiplett bei -121.20 ppm und ein Multiplett bei -128.03 ppm verzeichnet. Das erste Signal kann aufgrund der Kopplung zu zwei benachbarten Fluoratomen den  $\text{CF}_3$ -Fluoratomen zugeordnet werden. Die zwei weiteren Signale stammen von der mittleren  $\text{CF}_2$ -Gruppe (-128.03 ppm) und der zur  $\text{CH}_2$ -Gruppe benachbarten  $\text{CF}_2$ -Gruppe (-121.20 ppm).

Im Spektrum von Verbindung **49** werden Multipletts bei -120.61 ppm, -125.75 ppm, -130.55 ppm und -138.22 ppm festgestellt. Über den Vergleich der Kopplungskonstanten zu denen die Multipletts aufspalten mit den Kopplungskonstanten der Aufspaltungen im  $^1\text{H}$ -NMR können die Signale bei -120.61 ppm und -138.22 ppm eindeutig zu den  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  und  $\text{CF}_2\text{H}$ -Fluoratomen zugeordnet werden. Für die Zuordnung der anderen Signale werden selektiv  $^{19}\text{F}$  entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren betrachtet (Abbildung 56).



**Abbildung 56: Breitband  $^{19}\text{F}$  entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (a) und selektiv  $^{19}\text{F}$  entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 1H,1H,5H-Octafluorpentylmethansulfonat (b-e; Bereich der  $^{19}\text{F}$ -Entkopplung in der Grafik jeweils angegeben).**

In b) ist das Signal bei 107.7 ppm lediglich in ein Dublett von Triplets aufgespalten. Die Aufspaltung in ein großes Triplett ( $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung) fehlt. Aus diesem Grund kann das Fluorsignal bei -137.8 ppm den Fluoratomen der  $\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppe zugeordnet werden, da hier die Kopplung vom Kohlenstoffatom zu den direkt gebundenen Fluoratomen unterdrückt ist. Im Spektrum c) ist das Signal bei 107.7 ppm in ein Triplett von Dubletts aufgespalten. Eine Aufspaltung in Triplets durch eine  $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung ist nicht sichtbar. Daraus kann geschlossen werden, dass die Fluoratome der benachbarten  $\text{CF}_2$ -Gruppe in diesem Spektrum entkoppelt sind. Somit kann das Fluorsignal bei -130.1 ppm den  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ -Fluoratomen zugerechnet werden. Bei den Signalen in Spektrum d) ist bei 114.0 ppm lediglich ein Triplett anstelle eines Triplets von Triplets zu erkennen. Die  $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung zu den benachbarten Fluoratomen der  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ -Gruppe fehlt. Dies bedeutet, dass das Fluorsignal bei -125.3 ppm den  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -Fluoratomen zugerechnet werden kann. In e) ist das Signal bei 114.0 ppm nur in ein Triplett aufgespalten. Die  $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung zu den direkt gebundenen Fluoratomen fehlt hier. Da das Kohlenstoffsignal bei 114.0 ppm als das der  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ -Gruppe identifiziert wurde, kann den daran gebundenen Fluoratomen das Signal im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei -120.1 ppm zugeordnet werden.

### 4.1.3 Darstellung von fluorierten 1H,1H-Alkylaziden 51-54

Es konnten 1H,1H-Trifluorethylazid (**50**), 1H,1H,3H-Tetrafluorpropylazid (**51**), 1H,1H-Pentafluorpropylazid (**52**), 1H,1H-Heptafluorbutylazid (**53**) und 1H,1H,5H-Octafluorpentylazid (**54**) dargestellt und charakterisiert werden. Alle Substanzen konnten soweit isoliert werden, dass sie für die Umsetzung zu den 1,2,3-Triazolen zur Verfügung standen.

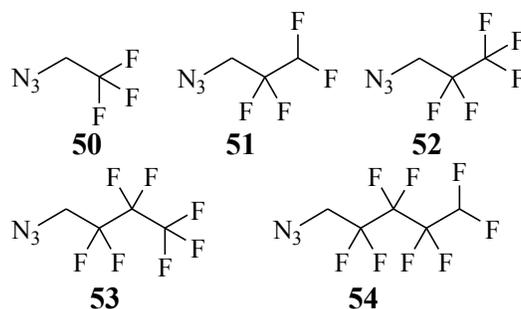
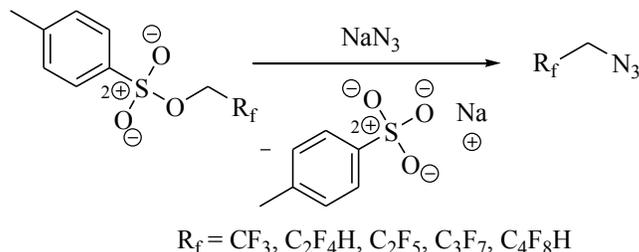


Abbildung 57: Strukturen der dargestellten fluorierten 1H,1H-Alkylazide.

#### 4.1.3.1 Darstellung aus den korrespondierenden Toluolsulfonaten

Die Darstellung der fluorierten 1H,1H-Alkylazide aus den Toluolsulfonaten verläuft über eine nukleophile Substitution der Sulfonsäuregruppe mit einem anorganischen Azid.<sup>168</sup> In der Regel wird als anorganisches Salz Natriumazid eingesetzt. Bei den Umsetzungen in dieser Arbeit wird analog den Angaben von Wu *et al.*<sup>169</sup> vorgegangen. Das fluorierte 1H,1H-Alkyltoluolsulfonat, Natriumazid und 18-Krone-6 werden in Dimethylsulfoxid gelöst. Die Lösung wird für 24 h bei 120 °C gerührt und danach warm auf Eiswasser gegeben (Schema 33).

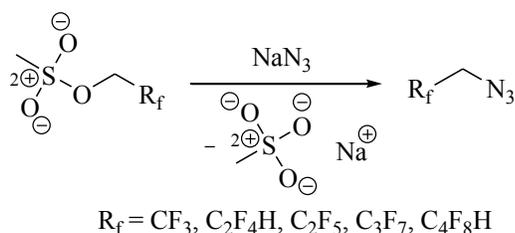


Schema 33: Übersicht zur Synthese der fluorierten 1H,1H-Alkylazide aus den korrespondierenden fluorierten 1H,1H-Alkyltoluolsulfonaten.

Nach Extraktion mit Diethylether und Waschen der organischen Phase mit gesättigter Natriumchloridlösung wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Durch Destillation wird das Rohprodukt aufgereinigt. Das Produkt wird in moderaten bis schlechten Ausbeuten erhalten. Aus Grund der mangelhaften Effizienz dieser Umsetzung wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich der Weg über die Methansulfonate besprochen.

#### 4.1.3.2 Darstellung aus den korrespondierenden Methansulfonaten

Die Darstellung der fluorierten 1H,1H-Alkylazide aus den korrespondierenden 1H,1H-Alkylmethansulfonaten wird ebenfalls als nukleophile Substitution mit Natriumazid durchgeführt. Die Reaktion verläuft analog der Darstellung aus den Toluolsulfonaten, allerdings mit besseren Ausbeuten. Es wird ebenfalls gemäß Wu *et al.*<sup>169</sup> vorgegangen. Das entsprechende fluorierte 1H,1H-Alkylmethansulfonat, Natriumazid und 18-Krone-6 werden in Dimethylsulfoxid gelöst. Die Lösung wird für 24 h bei 110 °C gerührt und danach warm auf Eiswasser gegeben (Schema 34).



**Schema 34: Übersicht zur Synthese der fluorierten 1H,1H-Alkylazide aus den korrespondierenden 1H,1H-Alkylmethansulfonaten.**

Nach der Extraktion mit Diethylether wird die organische Phase mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wird durch Destillation, gegebenenfalls im Vakuum, aufgereinigt. Man erhält das Produkt in guten bis sehr guten Ausbeuten und Reinheiten.

#### 4.1.4 Analytische Daten der fluorierten 1H,1H-Alkylazide

Die dargestellten Substanzen wurden IR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch untersucht. Für die Charakterisierung der Verbindungen wurde die NMR-

Spektroskopie eingesetzt. Es wurden  $^1\text{H}$ ,  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ ,  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren aufgenommen.

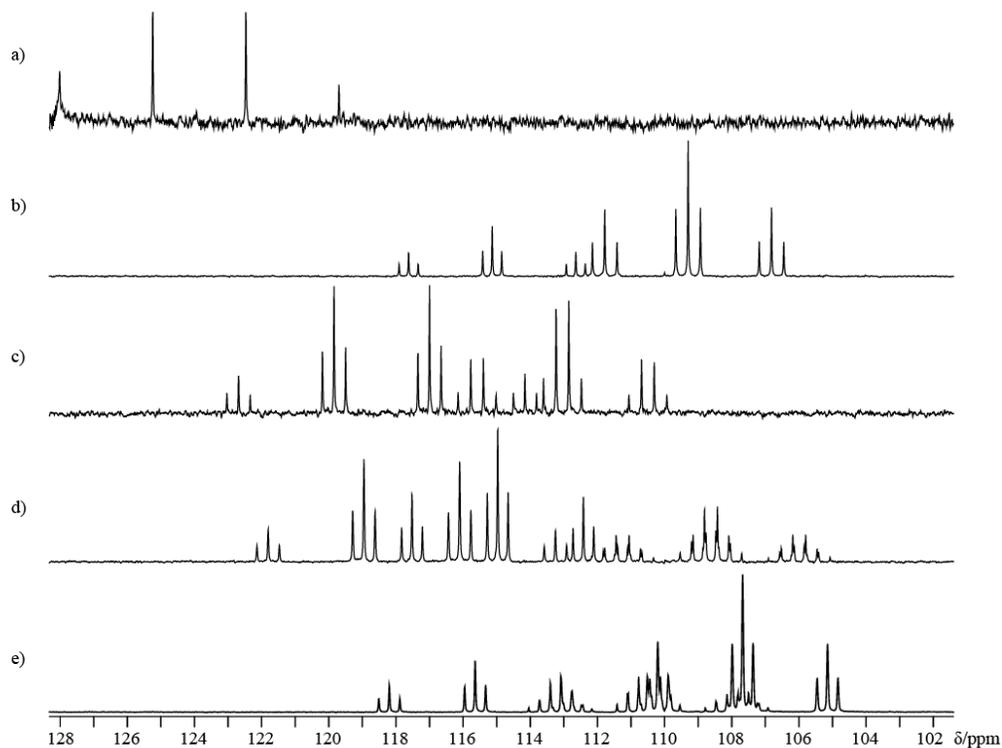
#### 4.1.4.1 NMR-Spektroskopie von den fluorierten 1H,1H-Alkylaziden

Alle Substanzen wurden durch  $^1\text{H}$ ,  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ ,  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von Lösungen der Verbindungen in  $\text{CDCl}_3$  charakterisiert. Zum besseren Vergleich mit den aus den Aziden dargestellten Produkten wurden teilweise auch Spektren in  $d_6$  DMSO aufgenommen. Weiterhin wurden um eine exakte Zuordnung der Signale zu den zugehörigen Atomen zu ermöglichen bei den Verbindungen mit länger-kettigen fluorierten Alkylresten zweidimensionale NMR-Spektren aufgenommen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann mit zunehmender Länge der fluorierten Alkylgruppe eine Verschiebung des Wasserstoffatomsignals der  $\text{CH}_2$ -Gruppe von 3.63 ppm (**50**) über 3.66 ppm (**51**), 3.67 ppm (**52**), 3.70 ppm (**53**) nach 3.74 ppm (**54**) beobachtet werden. Durch die zunehmende Anzahl an elektronenziehenden, entschirmenden Fluoratomen in der Umgebung der  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffatome wird das Signal Richtung Tieffeld verschoben. Bei Verbindung **50** ist das Signal der  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffatome aufgrund der Kopplung zu den Fluoratomen der benachbarten  $\text{CF}_3$ -Gruppe in ein Quartett mit der Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{FH}} = 8.6$  Hz aufgespalten. Die  $\text{CH}_2$ -Signale von Verbindung **51–54** sind wegen der Wechselwirkung mit der benachbarten  $\text{CF}_2$ -Gruppe jeweils in Triplets mit  $^3J_{\text{FH}}$ -Kopplungen von 13.9 Hz (**51**), 14.0 Hz (**52**), 14.3 Hz (**53**) und 14.8 Hz (**54**) aufgespalten. Im Spektrum von Substanz **51** und **54** treten bei 5.86 ppm und 6.01 ppm die Signale der jeweiligen  $\text{CF}_2\text{H}$ -Wasserstoffatome als Triplets von Triplets mit  $^2J_{\text{FH}}$ -Kopplungen von 53.2 Hz bzw. 52.0 Hz und  $^3J_{\text{FH}}$ -Kopplungen von 3.7 Hz bzw. 5.5 Hz auf. Diese Aufspaltung resultiert aus der Kopplung zu den am selben Kohlenstoffatom und am benachbarten Kohlenstoffatom gebundenen Fluoratomen.

Bei dem Signal der Kohlenstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe im  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann ebenfalls mit zunehmender Länge der fluorierten Alkylkette eine Tieffeldverschiebung von 49.5 ppm (**51**) nach 49.8 ppm (**54**) beobachtet werden. Dieser Effekt wird durch den erhöhten Gehalt von elektronenziehenden Fluoratomen in den Verbindungen verursacht. In Verbindung **50** wird für das  $\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatom ein Signal bei 51.1 ppm beobachtet. Diese Tieffeldverschiebung gegenüber den bei Verbindung **51–54** beobachteten Signalen kann durch den hohen Fluoranteil in der direkten Nachbarschaft durch die  $\text{CF}_3$ -Gruppe erklärt werden. Bei 1H,1H-Trifluorethylazid ist das Signal des  $\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatoms durch die Kopplung zu den Fluoratomen in der angrenzenden  $\text{CF}_3$ -Gruppe in ein Quartett aufgespalten. Bei den restlichen Verbindungen sind Aufspaltungen in Triplets zu verzeichnen, da hier  $\text{CF}_2$ -Gruppen an die  $\text{CH}_2$ -

Funktionen angrenzen. Die beobachteten  ${}^2J_{CF}$ -Kopplungskonstanten sind 33.6 Hz (**50**), 26.1 Hz (**51**), 24.9 Hz (**52**), 24.6 Hz (**53**) und 24.0 Hz (**54**). Die Signale der fluorierten Kohlenstoffatome der 1H,1H-Alkylazide sind in Abbildung 58 dargestellt.



**Abbildung 58:** Ausschnitt aus den  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 1H,1H-Trifluorethylazid (a), 1H,1H,3H-Tetrafluorpropylazid (b), 1H,1H-Pentafluorpropylazid (c), 1H,1H-Heptafluorazid (d) und 1H,1H,5H-Octafluorpropylazid (e) mit den Signalen der fluorierten Kohlenstoffatome.

Im  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -Spektrum von Verbindung **50** tritt das Signal des  $\text{CF}_3$ -Kohlenstoffatoms als Quartett mit einer Kopplungskonstante von  ${}^1J_{CF} = 278.0$  Hz bei 123.9 ppm auf. Die Aufspaltung stammt aus der Wechselwirkung mit den direkt gebundenen Fluoratomen.

Verbindung **51** weist bei 109.3 ppm und 115.1 ppm Tripletts mit  ${}^1J_{CF}$ -Kopplungen von 249.8 Hz bzw. 250.6 Hz und  ${}^2J_{CF}$ -Kopplungen von 36.9 Hz bzw. 28.4 Hz auf. Eine Zuordnung zur  $\text{CF}_2$  bzw.  $\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppe kann erst durch die Betrachtung des  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums eindeutig geschehen.

Bei Substanz **52** tritt bei 113.0 ppm ein Tripletts von Quartetts mit Kopplungskonstanten von  ${}^1J_{CF} = 255.9$  Hz und  ${}^2J_{CF} = 38.3$  Hz auf. Dieses Signal resultiert aus der Wechselwirkung eines Kohlenstoffatoms mit zwei direkt gebundenen und drei benachbarten Fluoratomen und kann

somit eindeutig der  $CF_2$ -Gruppe zugeordnet werden. Das Kohlenstoffsignal der  $CF_3$ -Gruppe liegt bei 118.4 ppm und ist durch die Wechselwirkung mit den gebundenen und benachbarten Fluoratomen in ein Quartett von Triplets mit Kopplungskonstanten von  $^1J_{CF} = 285.6$  Hz und  $^2J_{CF} = 35.5$  Hz aufgespalten.

Im Spektrum von 1H,1H-Heptafluorazid werden Signale bei 108.6 ppm, 115.1 ppm und 117.5 ppm verzeichnet. Aus der Aufspaltung der Signale zu einem Multiplett, einem Triplet von Triplets ( $^1J_{CF} = 255.9$  Hz,  $^2J_{CF} = 38.3$  Hz) und einem Quartett von Triplets ( $^1J_{CF} = 285.6$  Hz,  $^2J_{CF} = 35.5$  Hz) kann die Zuordnung zu den Kohlenstoffatomen von  $CF_2CF_3$ ,  $CH_2CF_2$  und  $CF_3$  gefolgert werden.

Das  $\{^1H\}^{13}C$ -Spektrum von Verbindung **54** zeigt bei 107.7 ppm ein Triplet von Triplets mit den Kopplungen  $^1J_{CF} = 254.0$  Hz und  $^2J_{CF} = 31.6$  Hz, bei 110.1 ppm und 110.8 ppm je ein Multiplett und bei 115.6 ppm ein Triplet von Triplets mit den Kopplungen  $^1J_{CF} = 256.9$  Hz und  $^2J_{CF} = 31.6$  Hz auf. Alle Signale stammen von  $CF_2$ -Gruppen in ähnlicher Umgebung. Aus diesem Grund kann allein mit Hilfe des  $\{^1H\}^{13}C$ -Spektrum keine schlüssige Zuordnung durchgeführt werden. Die Betrachtung von  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR-Spektren ergibt weitere Hinweise.

Im  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR-Spektrum liegt das Signal der  $CH_2$ -Kohlenstoffatome bei 49.5 ppm (**51**), 49.7 ppm (**53**) und 49.8 ppm (**54**) und ist erwartungsgemäß durch die Kopplung zu den unmittelbar gebundenen Wasserstoffatomen in Triplets mit  $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstanten von 145.1 Hz, 145.3 Hz und 145.5 Hz aufgespalten. Im Spektrum von 1H,1H,3H-Tetrafluorpropylazid sind weiterhin bei 109.3 ppm ein Dublett mit  $^1J_{CH} = 192.9$  Hz und bei 115.1 ppm ein Multiplett vorhanden. Aus den Aufspaltungen dieser Signale kann geschlossen werden, dass das Signal bei 109.3 ppm aufgrund einer Kopplung zu einem direkt gebundenen Wasserstoffatom vom  $CF_2H$ -Kohlenstoffatom und das Signal bei 115.1 ppm vom  $CF_2$ -Kohlenstoffatom stammt.

Bei Verbindung **53** treten bei 108.6 ppm und 117.5 ppm Singulets auf. Diese Beobachtung korreliert mit der Zuordnung die anhand des  $\{^1H\}^{13}C$ -Spektrums gemacht wurde, da keine Wasserstoffatome in der Umgebung des  $CF_2CF_3$  (108.6 ppm) und des  $CF_3$ -Kohlenstoffatoms (117.5 ppm) vorhanden sind, die eine Aufspaltung erklären würden. Das Signal bei 115.1 ppm ist im  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR-Spektrum mit einer Frequenz von  $^2J_{CH} = 3.3$  Hz in ein Triplet aufgespalten. Diese Signalmultiplizität resultiert aus der Wechselwirkung des  $CF_2CH_2$ -Kohlenstoffatoms mit den benachbarten Wasserstoffatomen der  $CH_2$ -Gruppe und bestätigt weiterhin die Analyse des  $\{^1H\}^{13}C$ -Spektrums.

Bei 1H,1H,5H-Octafluorpentylazid hingegen ist das  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR-Spektrum zur Zuordnung der Kohlenstoffsignale notwendig. Das Dublett bei 107.7 ppm kann aufgrund der Aufspaltung mit der  $^1J_{CH}$ -Kopplung von 194.5 Hz eindeutig der  $CF_2H$ -Gruppe zugeordnet werden. Das  $CF_2CF_2H$ -Kohlenstoffatom verursacht durch die Wechselwirkung mit dem benachbarten

Wasserstoffatom ebenfalls ein Dublett bei 110.1 ppm mit  $^2J_{CH} = 6.7$  Hz. Bei 110.8 ppm liegt das Signal der  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -Gruppe als Singulett, da dieses Kohlenstoffatom als einziges der fluorierten Kohlenstoffatome in dieser Verbindung nicht über zwei Bindungen mit einem Wasserstoffatom koppeln kann. Das Triplet bei 115.6 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{CH} = 3.1$  Hz stammt von der  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ -Gruppe.

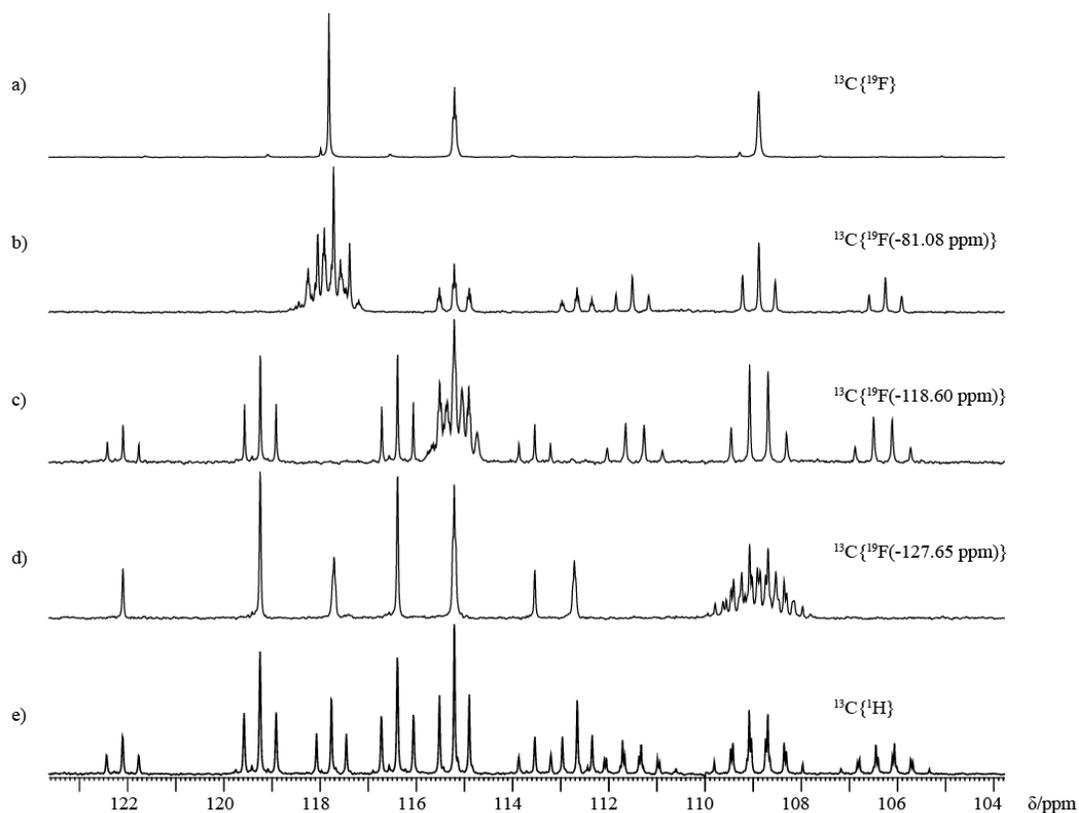
Das  $^{14/15}\text{N}$ -NMR-Spektrum der dargestellten Verbindungen zeigt jeweils drei Signale. Das Signal von  $\text{N}_\beta$  wird bei -136.1 ppm (**50**), -135.9 ppm (**51**), -136.3 ppm (**52**), -136.1 ppm (**53**) und -136.6 ppm (**54**) gefunden. Bei einer chemischen Verschiebung von -166.5 ppm (**50**), -168.1 ppm (**51**), -167.0 ppm (**52**), -167.6 ppm (**53**) und -168.1 ppm (**54**) treten die Signale von  $\text{N}_\gamma$  in allen Spektren als Singulett auf. Die Signale von  $\text{N}_\alpha$  liegen bei -320.5 ppm (**50**), -322.3 ppm (**51**), -322.5 ppm (**52**), -323.1 ppm (**53**) und -323.2 ppm (**54**). Die Zuordnung ist entsprechend den Literaturangaben von Hesse *et al.*<sup>170</sup> durchgeführt worden.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **50** ergeben die Fluoratome der  $\text{CF}_3$ -Gruppe das einzige Signale bei -72.31 ppm, das wegen der Kopplung der Fluoratome zu den Wasserstoffatomen der angrenzenden  $\text{CH}_2$ -Gruppe in ein Triplet mit der Kopplungskonstante  $^3J_{FH} = 8.6$  Hz aufgespalten ist.

Bei Verbindung **51** liegt im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett bei -121.83 ppm und ein Dublett von Multipletts bei -138.14 ppm vor. Durch die Wechselwirkung der Fluoratome der  $\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppe mit dem über zwei Bindungen entfernten Wasserstoffatom entsteht die Aufspaltung in ein Dublett von Multipletts. Damit kann das Signal bei -121.83 ppm der  $\text{CF}_2$ -Gruppe und das Signal bei -138.14 ppm der  $\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppe zugeordnet werden.

Im Spektrum von 1H,1H-Pentafluorpropylazid ist keine homonukleare Fluorkopplung zu beobachten. Das Singulett bei -84.90 ppm kann somit den Fluoratomen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe und das Triplet mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{FH} = 14.0$  Hz bei -122.20 ppm den Fluoratomen der  $\text{CF}_2$ -Gruppe zugeordnet werden. Die Zuordnung wird durch die Integrale der beobachteten Fluorsignale bestätigt.

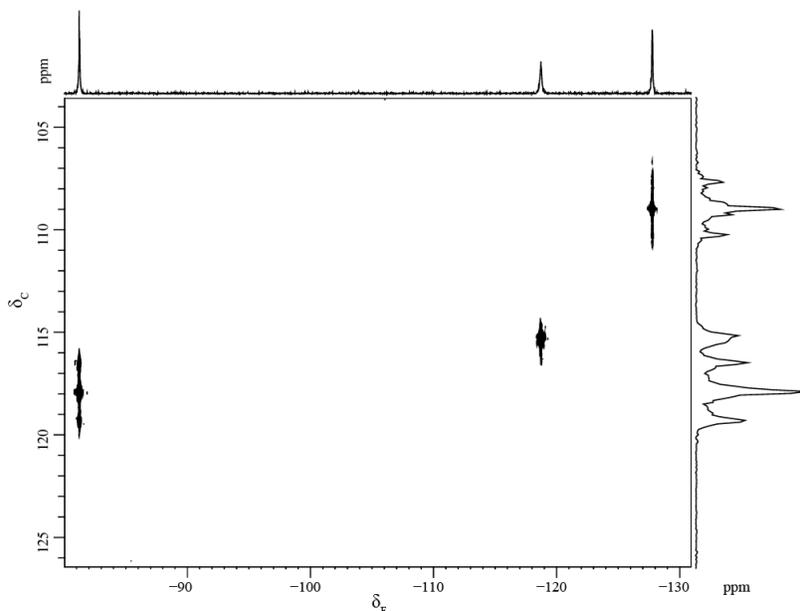
Bei Verbindung **53** werden Signale bei -81.9 ppm, -119.4 ppm und -128.4 ppm verzeichnet. Aufgrund des Wertes der chemischen Verschiebung und der Kopplung mit lediglich zwei benachbarten Fluoratomen ( $^3J_{FF} = 9.2$  Hz) kann das Signal bei -81.9 ppm als Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe identifiziert werden. Eine eindeutige Zuordnung der beiden weiteren Signale kann erst durch mehrdimensionale oder selektiv entkoppelte NMR-Spektren durchgeführt werden. Im Folgenden werden für eine eindeutige Zuordnung der Fluorsignale die in Abbildung 59 dargestellten selektiv  $^{19}\text{F}$  entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum diskutiert.



**Abbildung 59:** Breitband  $^{19}\text{F}$  entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (a), selektiv  $^{19}\text{F}$  entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (b-d; Bereich der  $^{19}\text{F}$ -Entkopplung in der Grafik jeweils angegeben) und breitband  $^1\text{H}$  entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (e) von 1H,1H-Heptafluorbutylazid.

Im Spektrum b) ist das Fluorsignal bei -81.08 ppm entkoppelt. Die Folge ist, dass das Kohlenstoffsignal bei 117.5 ppm nicht in ein Quartett aufgespalten ist. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass unter diesen Bedingungen das  $\text{CF}_3$ -Kohlenstoffatom nicht mit den unmittelbar gebundenen Fluoratomen wechselwirken kann, was eine Zuordnung des Fluorsignals bei -81.08 ppm zu den  $\text{CF}_3$ -Fluoratomen zur Folge hat. Die Auswirkung auf die Multiplizität des Kohlenstoffsignals bei 108.6 ppm, mit einer fehlenden  $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung, bestätigt dies. Bei einer selektiven Entkopplung des Fluorsignals bei -118.60 ppm (Spektrum c) wird für das Kohlenstoffsignal bei 115.1 ppm eine Aufspaltung in ein Triplet von Triplets anstelle eines Tripletts von Triplets von Triplets verzeichnet. Diese verringerte Multiplizität resultiert aus der Unterdrückung der  $^1J_{\text{CF}}$ -Wechselwirkung des  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatoms mit seinen direkt gebundenen Fluoratomen, was wiederum bedeutet, dass das Fluorsignal bei -118.6 ppm von den  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ -Fluoratomen stammt. In Spektrum d) liegt bei 117.5 ppm ein Quartett und bei 115.1 ppm ein Triplet von Triplets vor. Es fehlt die Feinaufspaltung in Triplets durch eine  $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung zu den  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ -Fluoratomen. Durch diese Beobachtung kann das Signal bei

-127.65 ppm, das in diesem Spektrum entkoppelt ist, den  $CF_2CF_3$ -Fluoratomen zugerechnet werden. Die anhand der  $^{19}F$  selektiv entkoppelten  $^{13}C$ -NMR-Spektren getroffene Signalzuordnung zu den Fluoratomen ist schlüssig. Durch die Betrachtung von heteronuklearen Korrelationsspektren soll die getroffene Zuordnung jedoch bestätigt werden. In Abbildung 60 ist ein  $^{13}C,^{19}F$ -HMQC-NMR-Spektrum wiedergegeben. Bei den HMQC-Spektren handelt es sich um

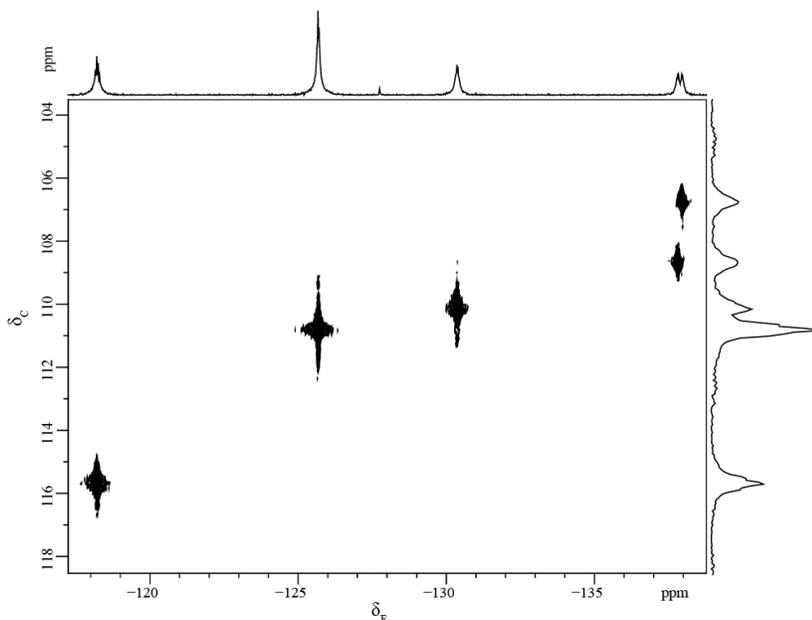


**Abbildung 60:**  $^{19}F,^{13}C$  Einzelbindungskorrelation (HMQC = Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) der fluorierten Kohlenstoffatome von 1H,1H-Heptafluorbutylazid.

Das abgebildete zweidimensionale HMQC-NMR-Spektrum zeigt lediglich  $^1J_{CF}$ -Kopplungen. Wechselwirkt ein Fluorsignal mit einem Kohlenstoffsignal ist das zugehörige Fluoratom also unmittelbar an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden. Im Spektrum kann eine Kopplung zwischen dem Fluorsignal bei -81.9 ppm und dem Kohlenstoffsignal bei 117.5 ppm beobachtet werden. Daraus resultiert, dass dieses Fluorsignal den  $CF_3$ -Fluoratomen zugeordnet werden kann. Durch die Wechselwirkung zwischen -119.4 ppm ( $^{19}F$ ) und 115.0 ppm ( $^{13}C$ ) wird die Resonanz bei -119.4 ppm als Signal der  $CF_2CH_2$ -Fluoratome identifiziert. Das Fluorsignal bei -128.4 ppm zeigt eine Kopplung mit dem Kohlenstoffsignal bei 108.6 ppm und stammt somit von den Fluoratomen der  $CF_2CF_3$ -Gruppe. Die Zuordnung übereinstimmt mit der aus den  $^{19}F$  selektiv entkoppelten  $^{13}C$ -NMR-Spektren und kann als eindeutig angesehen werden.

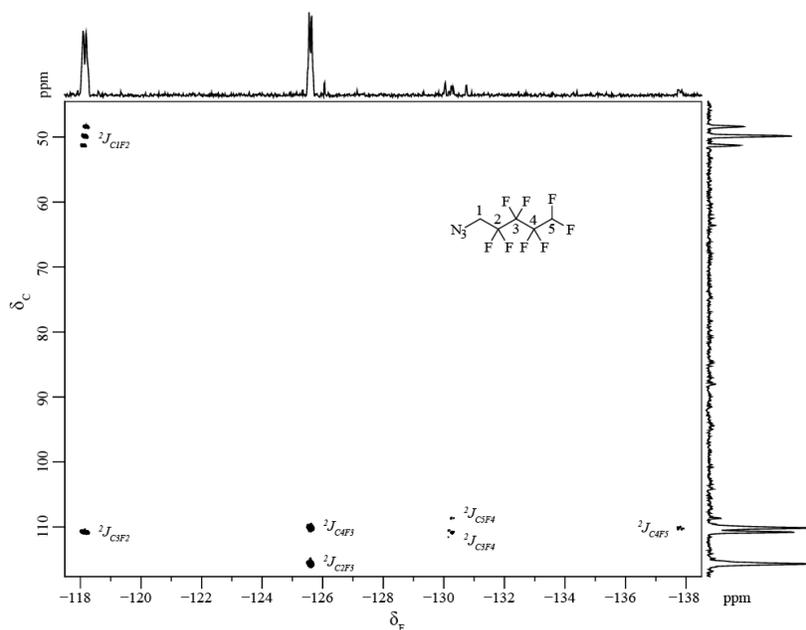
Das  $^{19}F$ -Spektrum von Verbindung **54** enthält Signale bei -118.64 ppm -126.11 ppm, -130.79 ppm und -138.30 ppm. Das Signal bei -138.30 ppm kann als einziges direkt aus dem  $^{19}F$ -NMR-Spektrum den zugehörigen Fluoratomen zugeordnet werden, da es eine Aufspaltung in

ein Dublett von Multipletts besitzt, welche aus einer  $^2J_{FH}$ -Kopplung von 52.0 Hz resultiert und somit zu den Fluoratomen der  $CF_2H$ -Gruppe gehören muss. Für eine Zuordnung der restlichen Signale müssen zweidimensionale NMR-Spektren oder selektiv  $^{19}F$  entkoppelte  $^{13}C$ -NMR-Spektren betrachtet werden. Die Zuordnung soll in diesem Fall anhand eines  $^{13}C,^{19}F$ -HMQC-NMR-Spektrum durchgeführt werden, welches in Abbildung 61 abgebildet ist.



**Abbildung 61:**  $^{19}F,^{13}C$  Einzelbindungskorrelation (HMQC = Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) der fluorierten Kohlenstoffatome von 1H,1H,5H-Octafluorpentylazid.

Korrelationen zwischen zwei Signalen in einem HMQC-Spektrum bedeuten, dass eine direkte Bindung zwischen den beiden zugehörigen Atomen besteht. Beobachtet werden jeweils Korrelationen zwischen den Fluorsignalen bei -118.64 ppm, -126.11 ppm, -130.79 ppm und -138.30 ppm mit den Kohlenstoffsignalen bei 115.6 ppm, 110.8 ppm, 110.1 ppm und 107.7 ppm. Aus diesen Wechselwirkungen kann eine Zuordnung der Fluorsignale erfolgen. Entsprechend gehört das Signal bei -118.64 ppm zu den  $CH_2CF_2$ -Fluoratomen, das Signal bei -126.11 ppm zu den  $CH_2CF_2CF_2$ -Fluoratomen, das Signal bei -130.79 ppm zu den  $CF_2CF_2H$ -Fluoratomen und das Signal bei -138.30 ppm zu den  $CF_2H$ -Fluoratomen. Diese Zuordnung ermöglicht die Diskussion eines weiteren zweidimensionalen NMR-Spektrums in dem Wechselwirkungen von Kohlenstoff- mit Fluoratomen über mehr als eine Bindung verzeichnet werden. Ein solches  $^{13}C,^{19}F$  HMBC-NMR-Spektrum von **54** zeigt Abbildung 62.



**Abbildung 62:**  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  Bindungskorrelation (HMBC = Heteronuclear Multiple Bond Coherence) der fluorierten Kohlenstoffatome von 1H,1H,5H-Octafluoropentylazid.

Im  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  HMBC-NMR-Spektrum von **54** sind die Kopplungen von Kohlenstoff- und Fluoratomen über zwei Bindungen zu erkennen. Daraus ist ersichtlich, dass Wechselwirkungen von Fluoratomen mit den Kohlenstoffatomen der benachbarten Gruppen zu sehen sind. Folglich werden für die Fluoratome der  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ -,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ - und der  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppe aufgrund der jeweiligen Umgebung mit zwei über zwei Bindungen benachbarten Kohlenstoffatomen jeweils zwei Korrelationen erwartet. Für die Fluoratome der  $\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppe wird mit nur einem über zwei Bindungen benachbarten Kohlenstoffatom eine Korrelation erwartet. Die mit dem HMQC-Spektrum durchgeführte Zuordnung der Fluor- und Kohlenstoffsignale stimmt mit dem Ergebnis des HMBC-Spektrums überein. Somit kann von einer eindeutigen und korrekten Zuordnung der NMR-Signale ausgegangen werden.

#### 4.1.4.2 Physikalisch - chemische Eigenschaften von den fluorierten 1H,1H-Alkylaziden

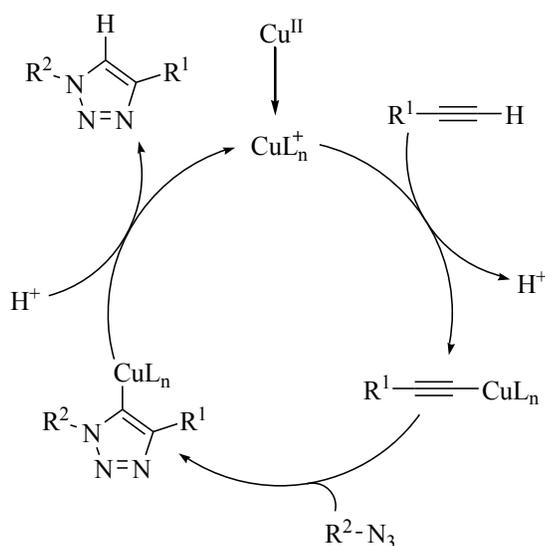
Die dargestellten fluorierten 1H,1H-Alkylazide sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten, mit hohen Dampfdrücken bei den niedrigen Homologen. Die niedrigen Homologen müssen deswegen in gut geschlossenen Behältnissen, am besten gekühlt, gelagert werden. Die Substanzen lösen sich in Chloroform, Diethylether und Dimethylsulfoxid sehr gut. Soweit möglich wurde die thermische Stabilität der Verbindungen mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt. Der Siedepunkt der Substanzen steigt mit zunehmender

Länge der fluorierten Alkylkette von 151 °C (1H,1H,3H-Tetrafluorpropylazid) bis 175 °C (1H,1H,5H-Octafluorpentylazid). Eine Zersetzung der Verbindungen wird bis 400 °C nicht beobachtet.

## 4.2 1,2,3-Triazole

Zur Synthese von 1,2,3-Triazolen ist die [2+3]-dipolare Cycloaddition (Huisgenreaktion)<sup>171</sup> von organischen Aziden mit Alkenen und Alkinen am gebräuchlichsten. Durch Umsetzung mit terminalen Alkinen ist dabei auch die selektive Synthese von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen möglich. Die unkatalysierte Cycloaddition ist dabei stark vom Dipolarophil abhängig, so laufen Reaktionen mit Alkinen relativ schnell ab, während die Reaktion mit Alkenen nur träge stattfindet.

Als Dipolarophile sind sowohl elektronenreiche wie auch elektronenarme Verbindungen einsetzbar. Gewöhnlich sind für die Darstellung im unkatalysierten Fall thermische Bedingungen nötig, wobei die Reaktion von organischen Aziden mit aktivierten Alkinen bereits bei Raumtemperatur stattfinden kann. Durch Meldal<sup>172</sup> und Sharpless<sup>173</sup> wurde festgestellt, dass die Reaktion zwischen aliphatischen Aziden und terminalen Alkinen durch Kupferionen katalysiert und die Regioselektivität der Reaktion zum 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazol verbessert wird.



*Schema 35: Postulierter Mechanismus für die Kupfer-katalysierte 1,2,3-Triazolsynthese.*

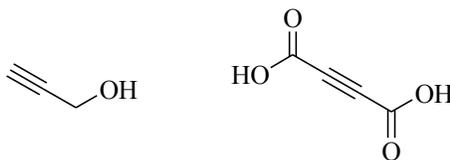
Diese Cycloadditionen unter katalytischen Bedingungen werden aufgrund der milden Reaktionsbedingungen und der Möglichkeit zur Synthese komplexer Strukturen auch als Click-Chemie<sup>174</sup> bezeichnet. Die Reaktionen die unter Katalyse mit Kupferionen ablaufen werden üblicherweise in wässriger Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt und ergeben gute Ausbeuten. Wie im postulierten Mechanismus<sup>143</sup> der kupferkatalysierten Reaktion unschwer zu

erkennen ist, ist diese Reaktion allerdings nur für die Umsetzung organischer Azide mit terminalen Alkinen geeignet.

Durch das hohe Forschungsinteresse auf dem Gebiet der 1,2,3-Triazole wurde eine Vielfalt von Liganden zur Optimierung der katalytischen Reaktion eingesetzt.<sup>175</sup> Weiterhin sind inzwischen auch Möglichkeiten zur selektiven Synthese von 1,4,5-substituierten 1,2,3-Triazolen<sup>176</sup> und 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazolen<sup>177</sup> bekannt. Neben Zugängen über neue Katalysatorsysteme<sup>178</sup> wurden außerdem Synthesen mit heterogener Katalyse<sup>179</sup> entwickelt.

In die Richtung der grünen Chemie hingegen geht der Ansatz einer lösungsmittelfreien Synthese, die auf einem festphasenlokalisiertem Katalysator beruht.<sup>180</sup> Die Umsetzung von fluorierten aliphatischen Aziden mit Alkenen und Alkinen ist prinzipiell ohne weiteres möglich. Es ist allerdings zu beachten, dass die fluorierte Seitenkette dafür sorgt, dass das Dipolsystem relativ elektronenarm ist, was für die Auswahl der Dipolarophile möglicherweise eine Einschränkung darstellt. Wu *et al.*<sup>181</sup> setzten verschiedene 1H,1H-Perfluoralkylazide mit unterschiedlichsten terminalen Alkinen um und stellten damit eine große Bandbreite an fluoralkylierten 1,2,3-Triazolen her. Als terminale Alkine wurden dabei unterschiedliche Alkine mit verschiedenen Alkyl-, Phenyl- und Esterresten eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Umsetzung der in Abschnitt 4.1 beschriebenen fluorierten 1H,1H-Azide zu den 1,2,3-Triazolen zwei unterschiedliche Alkine (Abbildung 63) eingesetzt.



**Abbildung 63:** Für die Umsetzung zum 1,2,3-Triazol eingesetzte Alkine.

Bei der kupferkatalytischen Umsetzung von fluorierten organischen Aziden mit Acetylendicarbonsäure ist die Beobachtung von Kolarovic *et al.*<sup>182</sup> von Interesse, die eine kupferkatalysierte Decarboxylierung von 2-Alkincarbonsäuren bei Raumtemperatur beobachteten.

#### 4.2.1 Fluorierte 1H-(1-Alkyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäuren

Es konnten die Carbonsäuren 1H-(1H,1H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (**55**), 1H-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (**56**), 1H-(1H,1H-Heptafluorbutyl)-1,2,3-triazol-4-yl)-carbonsäure (**57**) und 1H-(1H,1H-Octafluorpentyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (**58**) synthetisiert werden.

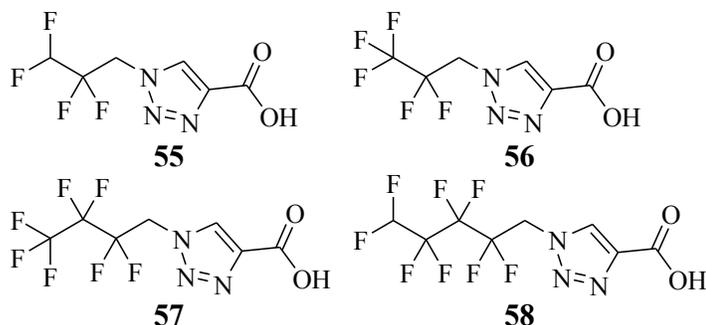
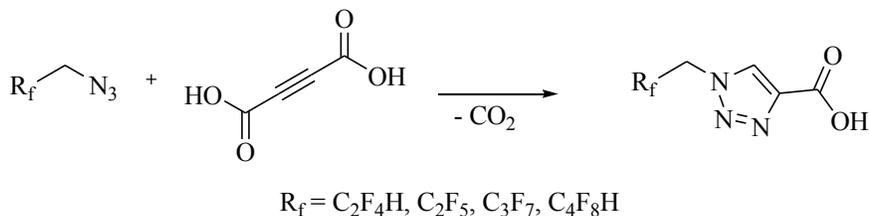


Abbildung 64: Strukturen der dargestellten fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäuren.

Die Charakterisierung wurde durch IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie vorgenommen. Weiterhin wurde die Zusammensetzung der dargestellten Verbindungen elementaranalytisch bestimmt. Zur Ermittlung der Sensitivität der Substanzen wurden die Verbindungen mit DSC-Thermographie untersucht und die Schlag- und Reibeempfindlichkeit festgestellt. Weiterhin wurden Calcium- (**59**), Kupfer- (**60**) und Natriumsalze (**61**) von 1H-(1H,1H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure dargestellt und ihre Einkristall-Röntgenstruktur konnte erhalten werden.

##### 4.2.1.1 Darstellung von den fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäuren

Die Darstellung der fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäuren wird durch eine thermische Huisgenreaktion der fluorierten 1H,1H-Alkylazide mit Acetylendicarbonsäure durchgeführt. Dabei wird das entsprechende 1H,1H-Alkylazid und Acetylendicarbonsäure in Dioxan gelöst und 24 h bei 115 °C gerührt (Schema 36). Das Lösemittel wird entfernt und das Rohprodukt mit heißem Chloroform gewaschen.



**Schema 36: Übersicht zur Synthese der fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäuren aus den korrespondierenden 1H,1H-Alkylaziden.**

Das 1,2,3-Triazolprodukt ist an der 1-Position mit der Fluoralkylkette und an der 4-Position mit einer Carbonsäurefunktion substituiert. Da als Edukt jedoch eine Disäure eingesetzt wird, muss bei der Reaktion eine Carbonsäurefunktion verloren gehen. Die Beobachtung der monocarboxylierten Produkte wird durch alle analytischen Daten gestützt. Es erfolgt offensichtlich eine Decarboxylierung, die allerdings nicht auf die Beobachtung von Kolarovic *et al.*<sup>182</sup> zurückgeführt werden kann, da in der Reaktion keine Kupferionen als Katalysator eingesetzt wurden. Es wird deswegen davon ausgegangen, dass aufgrund der thermischen Bedingungen entweder bereits eine Decarboxylierung des Edukts oder eine Decarboxylierung des dicarboxylierten intermediären Cycloadditionsprodukts zum monocarboxylierten Endprodukt stattfindet.

#### 4.2.1.2 NMR-Spektroskopie von den fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäuren

Die Verbindungen wurden durch  $^1\text{H}$ ,  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ ,  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ , und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von Lösungen der Substanzen in  $d_6$  DMSO untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse diskutiert und die NMR-Signale zugeordnet.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Verbindung **55–58** liegen die Signale der  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffatome bei chemischen Verschiebungswerten von 5.34 ppm (**55**), 5.55 ppm (**56**), 5.63 ppm (**57**) und 5.60 ppm (**58**). Die Zuordnung dieser Signale zur  $\text{CH}_2$ -Gruppe wird durch die Aufspaltung in ein Triplett durch Wechselwirkungen mit den benachbarten Fluoratomen möglich. Die  $^3J_{\text{FH}}$ -Kopplungskonstanten betragen 15.6 Hz, 15.4 Hz, 15.9 Hz und 16.1 Hz. Im Vergleich mit der Lage der  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffsignale der fluorierten 1H,1H-Alkylazide wird eine Tieffeldverschiebung der Signale durch die Bindung an den Triazolring von annähernd 2 ppm festgestellt.

Das Signal des Wasserstoffatoms im Triazolring tritt bei Verschiebungen von 8.76 ppm, 8.75 ppm, 8.80 ppm und 8.82 ppm als Singulett auf. Die Lage des Wasserstoffatoms im Triazolring verursacht durch die im NMR-Experiment entstehende Entschirmung durch den Ringstrom im Molekül eine chemische Verschiebung in einen für aromatische Wasserstoffatome typischen Bereich.

Die Verschiebung der Signale des Carbonsäurewasserstoffs wird zwischen 13 ppm und 14 ppm als breites Signal mit einer Intensität von einem Wasserstoffatom gefunden. Erwartungsgemäß kann das Signal nur schlecht festgestellt werden, was auf die schlechte Detektierbarkeit des Gleichgewichts von protonierter und deprotonierter Verbindung in einer langsamen Analyseverfahren wie der NMR zurückgeführt werden kann.

Bei Verbindung **55** und **58** kann bei 6.66 ppm bzw. 7.10 ppm das Signal des  $CF_2H$ -Wasserstoffatoms verzeichnet werden. Das Signal ist wegen der Kopplung zu den geminalen und vicinalen Fluoratomen in ein Triplett von Triplets mit Kopplungskonstanten von  ${}^2J_{FH} = 51.5$  Hz und  ${}^3J_{FH} = 4.0$  Hz bzw.  ${}^2J_{FH} = 50.1$  Hz und  ${}^3J_{FH} = 5.5$  Hz aufgespalten.

Im  $\{^1H\}^{13}C$ -NMR-Spektrum der dargestellten Carbonsäuren tritt bei 49.0 ppm (**55**), 48.4 ppm (**56**), 48.5 ppm (**57**) und 48.8 ppm (**58**) das  $CH_2$ -Kohlenstoffsignal auf. Durch die Kopplung mit den Fluoratomen der benachbarten  $CF_2$ -Gruppen resultiert die Aufspaltung des Signals in ein Triplett mit  ${}^2J_{CF}$ -Kopplungen von 24.1 Hz (**55**), 23.6 Hz (**56**), 22.5 Hz (**57**) und 22.2 Hz (**58**). Die Signale der Ringkohlenstoffatome liegen als Singulett zwischen 131.4 ppm (**55**) und 131.7 ppm (**58**) respektive 140.6 ppm und 140.7 ppm. Die genaue Zuordnung zu den einzelnen Kohlenstoffatomen kann anhand des  $\{^1H\}^{13}C$ -NMR nicht erfolgen, sondern erfordert ein  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR-Spektrum.

Das Signal des Carbonsäurekohlenstoffatoms kann aufgrund der chemischen Verschiebung zugeordnet werden, die im typischen Bereich zwischen 150 ppm und 190 ppm<sup>170</sup> liegt. Die beobachteten Verschiebungen liegen als Singulett bei 161.7 ppm (**56, 57**), 161.8 ppm (**58**) und 161.9 ppm (**55**).

Die Signale der fluorierten Kohlenstoffatome werden bei Verbindung **55** bei Verschiebungen von 109.9 ppm und 114.5 ppm jeweils als Triplett von Triplets mit  ${}^1J_{CF}$ -Kopplungen von 248.8 Hz bzw. 251.3 Hz und  ${}^2J_{CF}$ -Kopplungen von 34.0 Hz bzw. 27.4 Hz gefunden. Die Zuordnung kann erst anhand von  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR-Daten erfolgen. Bei Verbindung **56** ist unter Berücksichtigung der Aufspaltung dem Triplett von Quartetts bei 112.3 ppm ( ${}^1J_{CF} = 256.3$  Hz,  ${}^2J_{CF} = 38.1$  Hz) eindeutig das  $CF_2$ -Kohlenstoffatom und dem Quartett von Triplets bei 118.6 ppm ( ${}^1J_{CF} = 286.3$  Hz,  ${}^2J_{CF} = 34.4$  Hz) das  $CF_3$ -Kohlenstoffatom zuzuordnen. Die Signale der fluorierten Kohlenstoffatome von Verbindung **57** liegen bei 108.7 ppm als Multipllett, 114.2 ppm als Triplett von Triplets (Kopplungskonstanten:  ${}^1J_{CF} = 257.6$  Hz,  ${}^2J_{CF} = 31.9$  Hz) und

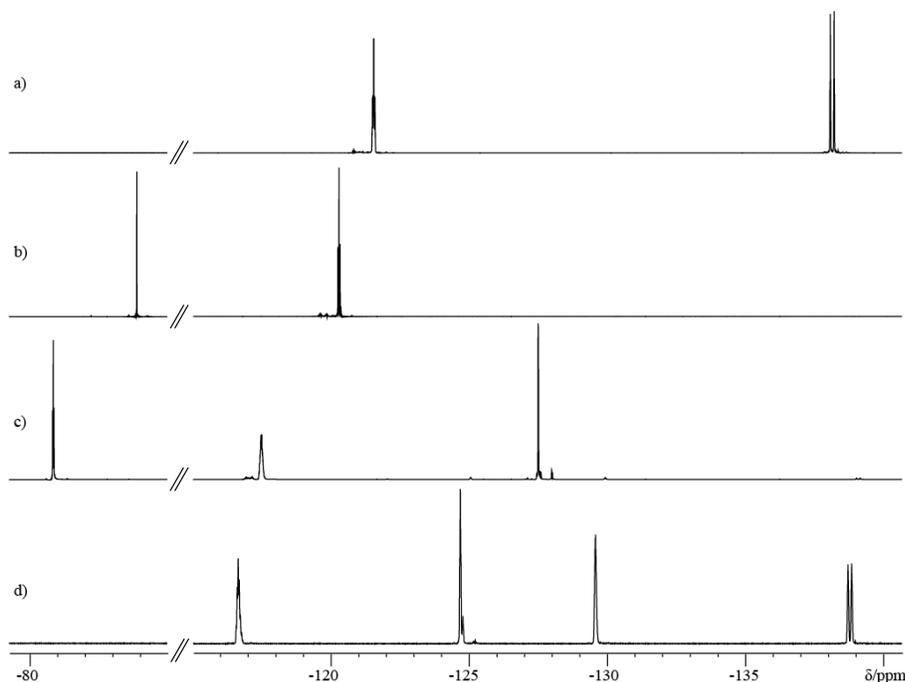
117.6 ppm als Quartett von Triplets (Kopplungskonstanten:  ${}^1J_{CF} = 287.8$  Hz,  ${}^2J_{CF} = 33.6$  Hz). Durch die Betrachtung der Multiplizitäten kann das Multiplett dem  $CF_2CF_3$ -Kohlenstoffatom, das Triplet von Triplets dem  $CH_2CF_2$ -Kohlenstoffatom und das Quartett von Triplets dem  $CF_3$ -Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Die Signale von Substanz **58** erscheinen bei chemischen Verschiebungen von 108.5 ppm, 110.7 ppm, 110.9 ppm und 114.8 ppm. Die Aufspaltung der Signale in Triplet von Triplets (Kopplungskonstanten:  ${}^1J_{CF} = 251.6$  Hz,  ${}^2J_{CF} = 31.3$  Hz), Multiplett, Multiplett und Triplet von Triplets (Kopplungskonstanten:  ${}^1J_{CF} = 257.2$  Hz,  ${}^2J_{CF} = 31.2$  Hz) lässt keine eindeutige Zuordnung der Signale zu den Kohlenstoffatomen zu.

Das  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR-Spektrum der Verbindungen weist das Signal des  $CH_2$ -Kohlenstoffatoms bei 49.0 ppm (**55**), 48.4 ppm (**56**), 48.5 ppm (**57**) und 48.8 ppm (**58**) in Form eines Triplets auf, das durch eine  ${}^1J_{CH}$ -Kopplung von 146.8 Hz (**55**), 147.0 Hz (**56**), 146.8 Hz (**57**) und 147.6 Hz (**58**) des Kohlenstoffatoms zu den gebundenen Wasserstoffatomen entsteht. Die aromatischen Kohlenstoffatome treten wie im  $\{^1H\}^{13}C$ -NMR zwischen 131.4 ppm und 131.7 ppm bzw. 140.6 ppm und 140.7 ppm auf. Das Signal bei ca. 131 ppm ist dabei in ein Dublett mit einer  ${}^1J_{CH}$ -Kopplungskonstante von 201.4 Hz (**55**), 202.1 Hz (**56**), 202.2 Hz (**57**) und 201.9 Hz (**58**) aufgespalten und kann aufgrund dieser Wechselwirkung mit einem unmittelbar gebundenem Wasserstoffatom dem  $C_{Ring}H$ -Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Bei ca. 141 ppm wird ebenfalls ein Dublett verzeichnet. Die Aufspaltung erfolgt hier jedoch nur mit  ${}^2J_{CH}$ -Kopplungen von 10.0 Hz (**55**), 9.6 Hz (**56**), 10.0 Hz (**57**) und 9.7 Hz (**58**), wodurch eine Zuordnung zum  $CCO_2H$ -Kohlenstoffatom möglich wird.

Das Kohlenstoffatom der Carbonsäurefunktion tritt im  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR-Spektrum der Verbindungen wie erwartet bei der gleichen chemischen Verschiebung von 161.7 ppm – 161.8 ppm als Singulett auf. Die fluorierten Kohlenstoffatome von **55** treten bei 109.9 ppm als Dublett mit einer  ${}^1J_{CH}$ -Kopplung von 198.3 Hz und bei 114.5 ppm als Multiplett auf. Durch die Betrachtung der Aufspaltung der Signale kann das Dublett der  $CF_2H$ -Gruppe und das Multiplett der  $CF_2$ -Gruppe zugeordnet werden. Für **56** ist die Zuordnung bereits über die  $\{^1H\}^{13}C$ -NMR-Daten geschehen und wird durch das Triplet bei 112.3 ppm mit  ${}^2J_{CH} = 3.1$  Hz ( $CF_2$ -Gruppe) und das Singulett bei 118.6 ppm ( $CF_3$ -Gruppe), die im  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR beobachtet werden bestätigt. Im  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR-Spektrum von Verbindung **57** ist das Signal des  $CH_2CF_2$ -Kohlenstoffatoms als Triplet bei 114.2 ppm mit  ${}^2J_{CH} = 13.8$  Hz, das Signal des  $CF_2CF_3$ -Kohlenstoffatoms als Singulett bei 108.7 ppm und das Signal des  $CF_3$ -Kohlenstoffatoms als Singulett bei 117.6 ppm zu erkennen. Bei Verbindung **58** erscheinen die Signale der fluorierten Kohlenstoffatome bei 108.5 ppm, 110.8 ppm, 110.9 ppm und 114.8 ppm. Die Zuordnung der Signale erfolgt anhand der beobachteten Aufspaltung der Signale in ein Dublett ( ${}^1J_{CH}$ -Kopplung von 201.9 Hz), ein weiteres

Dublett ( $^2J_{CH}$ -Kopplung von 7.1 Hz), ein Singulett und ein Multiplett zu den Kohlenstoffatomen der  $CF_2H$ -,  $CF_2CF_2H$ -,  $CF_2CF_2CH_2$ - und  $CF_2CH_2$ -Gruppe.

In Abbildung 65 sind die  $^{19}F$ -NMR-Spektren von Verbindung **55–58** im Vergleich miteinander dargestellt. Die Aufspaltungen einiger Signale sind aufgrund der niedrigen Kopplungskonstanten nicht zu erkennen.



**Abbildung 65:**  $^{19}F$ -NMR-Spektren der fluorierten *1H*-(*1H,1H*-Alkyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäuren **55** (a), **56** (b), **57** (c) und **58** (d).

In Spektrum a) sind die Signale von Verbindung **55** bei -121.54 ppm und -138.10 ppm zu erkennen. Das erste Signal ist in ein Multiplett und das zweite in ein Duplett von Multipletts aufgespalten. Aufgrund der Aufspaltung in ein Dublett von Multipletts kann das Signal bei -138.10 ppm der  $CF_2H$ -Gruppe zugeordnet werden, in der eine  $^2J_{FH}$ -Kopplung zwischen Fluor- und Wasserstoffatomen auftritt. Das Signal bei -121.54 ppm stammt von den  $CH_2CF_2$ -Fluoratomen. Eine  $^3J_{FH}$ -Kopplung ist nicht zu erkennen. Im Spektrum b) ist bei -83.86 ppm das Signal der  $CF_3$ -Gruppe von Verbindung **56** als Singulett zu erkennen. Bei -120.28 ppm liegt das Signal der  $CF_2$ -Fluoratome, das wegen der Kopplung mit den benachbarten Wasserstoffatomen ( $^3J_{FH} = 15.4$  Hz) in ein Triplet aufgespalten ist. Die Zuordnung der Fluorsignale von Verbindung **57** und **58** erfolgt analog den unter 4.1.4.1 gefundenen Ergebnissen für die fluorierten *1H,1H*-Alkylazide. Somit ist im  $^{19}F$ -Spektrum von Verbindung **57** bei -80.84 ppm das Signal der  $CF_3$ -Gruppe als Triplet ( $^3J_{FF} = 9.4$  Hz), bei -117.47 ppm das Signal der  $CH_2CF_2$ -Fluoratome als

Multipllett und bei -127.50 ppm das Signal der  $CF_2CF_3$ -Fluoratome als Multipllett zu finden. In Spektrum d) von Verbindung **58** sind alle auftretenden Signale in Multipletts aufgespalten. Gemäß 4.1.4.1 stammt das Signal bei -116.64 ppm von  $CH_2CF_2$ , das Signal bei -124.67 ppm von  $CH_2CF_2CF_2$ , das Signal bei -129.56 ppm von  $CF_2CF_2H$  und das Signal bei -138.77 ppm von den  $CF_2H$ -Fluoratomen.

#### 4.2.1.3 Physikalisch - chemische Eigenschaften von den fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäuren

Die dargestellten Verbindungen sind bei Raumtemperatur farblose bis braune Feststoffe. Es wurde keine Hygroskopie oder Alterung an Luft beobachtet. Die Verbindungen sind in Dimethylsulfoxid gut löslich. In Chloroform sind sie unlöslich, was sich zur Abtrennung von Verunreinigungen nutzen lässt. Die Substanzen wurden durch DSC-Thermographie auf ihre thermische Stabilität getestet (Abbildung 66). Die Verbindungen zeigen Schmelzpunkte zwischen 148 °C und 162 °C. Bei Verbindung **55** und **57** werden Siedepunkte bei 239 °C bzw. 216 °C beobachtet. Verbindung **58** weist einen Zersetzungspunkt bei 258 °C auf.

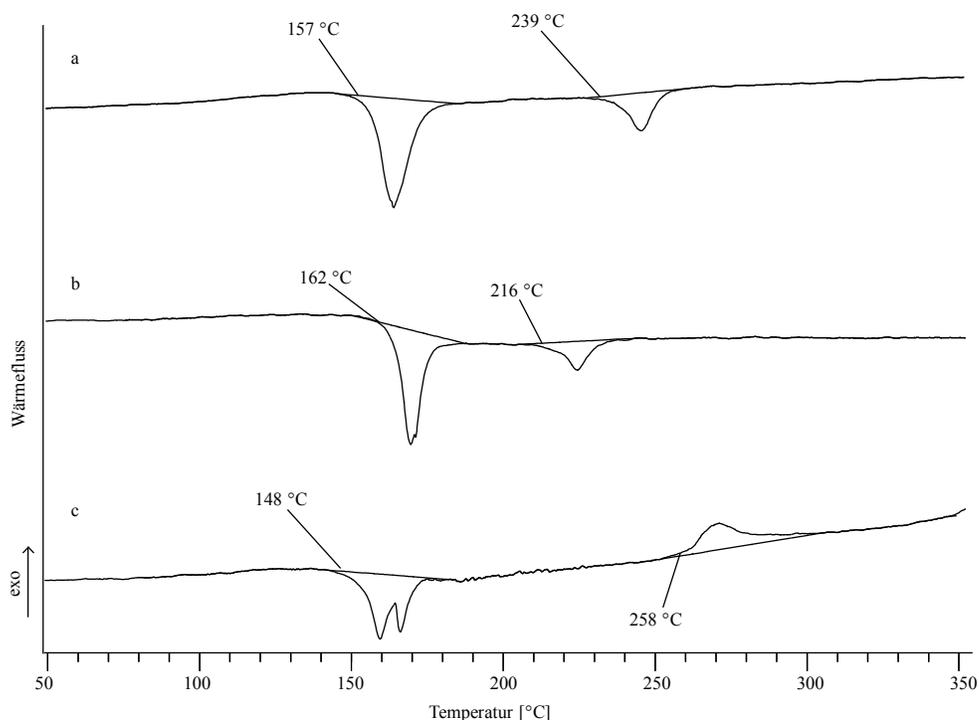


Abbildung 66: DSC Thermogramme von a) 1H-(1H,1H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure, b) 1H-(1H,1H-Heptafluorbutyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure und c) 1H-(1H,1H-Octafluorpentyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure.

Die Substanzen **55**, **57** und **58** sind aufgrund der hohen Zersetzungstemperaturen als Oxidationsmittel in IR-Täuschkörpern geeignet. Aus diesem Grund wurden diese Verbindungen auf weitere physikalische Eigenschaften untersucht. Die festgestellten Reibeempfindlichkeiten liegen zwischen 168 N (**57**) und 360 N (**55**, **58**). Die Schlagempfindlichkeit sind alle im Bereich von > 100 J. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über einige Eigenschaften der dargestellten Carbonsäuren.

*Tabelle 31: Übersicht über die physikalischen Eigenschaften der fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäuren.*

	<b>55</b>	<b>57</b>	<b>58</b>
Reibeempfindlichkeit [N]	> 360	> 168	> 360
Schlagempfindlichkeit [J]	> 100	> 100	> 100
Elektrostatische Entladung [J]	-	0.1	-
Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	500-1000	500-1000	500-1000
Zersetzungspunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-	-	258
Schmelzpunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	157	162	148
Siedepunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	239	216	-

Substanz **56** wurde wegen Verunreinigungen, die möglicherweise das Ergebnis verfälschen könnten, nicht auf thermische Stabilität und weitere physikalische Eigenschaften untersucht.

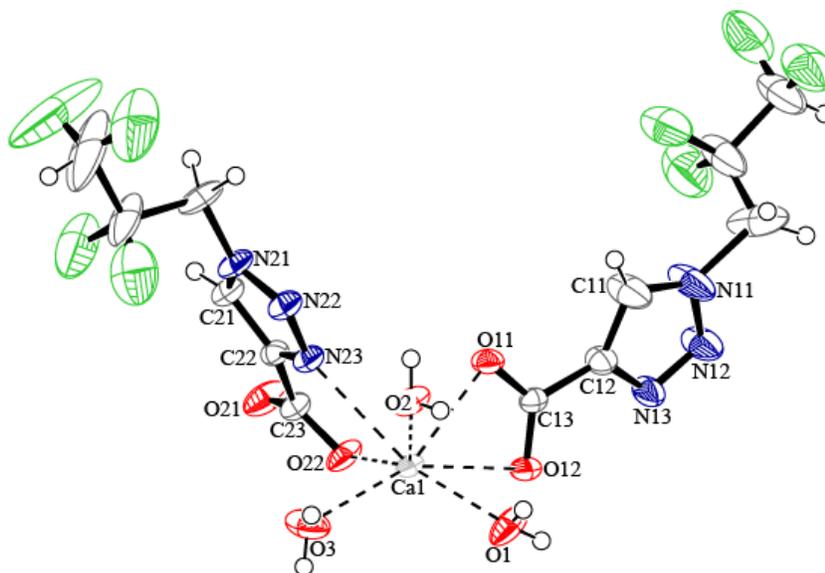
#### 4.2.2 Komplexe des 1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat

Neben den Neutralverbindungen wurden auch einige Komplexe hergestellt und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht. So konnten das Calciumbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) (**59**), Kupferbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) (**60**) und Natrium-1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat (**61**) hergestellt werden.

Verbindung **59** und **61** konnten durch Deprotonierung von Verbindung **55** durch die jeweiligen Hydroxide gewonnen werden. Der Kupferkomplex **60** entsteht bei der Vereinigung von **55** mit Kupfernitrat in Wasser.

#### 4.2.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *Calciumbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) Trihydrat*

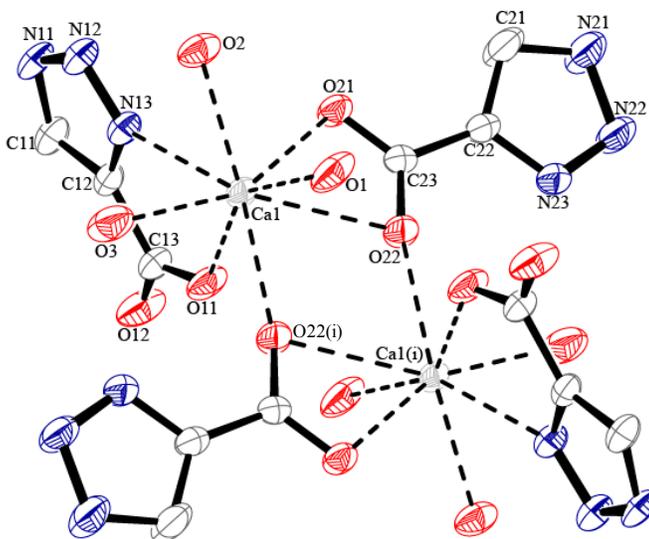
Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung von **59** in Wasser durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur gewonnen werden. *Calciumbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat)* kristallisiert mit drei Molekülen Wasser pro molekularer Einheit in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Elementarzelle mit den Abmessungen von  $a = 8.6107(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.4025(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.6220(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 78.768(4)^\circ$ ,  $\beta = 78.869(4)^\circ$  und  $\gamma = 73.494(9)^\circ$  enthält zwei Formeleinheiten. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $1025.98(9) \text{ \AA}^3$  und bei 200 K wird eine Dichte von  $1.769 \text{ g/cm}^3$  berechnet. Die molekulare Einheit von **59** · 3 H<sub>2</sub>O ist in Abbildung 67 dargestellt.



**Abbildung 67:** Ortep-Abbildung der Molekülstruktur von *Calciumbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) Trihydrat*. Dargestellt sind die thermischen Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

Die nachfolgende Abbildung zeigt eine Ortep Abbildung der Koordinationssphäre des Ca1-Atoms im *Calciumbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) Trihydrat*-Kristall. Die Wasserstoffatome sowie die fluorinierten Alkylketten sind der besseren Übersicht halber nicht mit abgebildet. Das Ca1 wird von drei Triazolcarboxylaten und drei Wassermolekülen achtfach koordiniert. Dabei koordiniert ein Triazolcarboxylat an das Ca1 mit beiden Carboxylsauerstoffatomen O21 und O22, während ein weiteres Triazolcarboxylat mit N13 und O11 an das Ca1-Atom koordiniert. Das dritte Triazolcarboxylat koordiniert durch ein

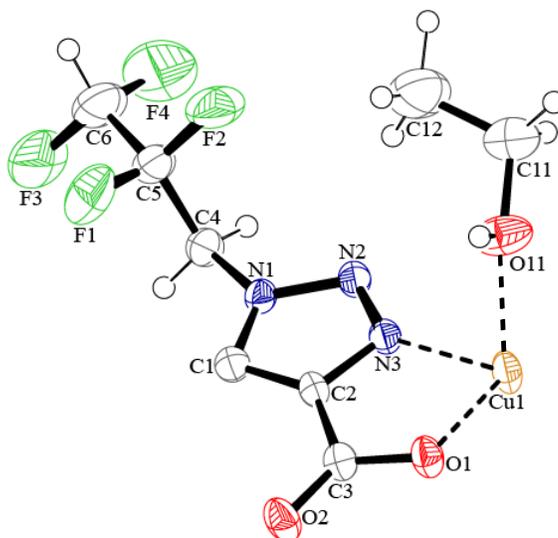
Sauerstoffatom der Carboxylgruppe (O22i) an das Ca1. Die beiden Calciumatome in der Elementarzelle sind über zwei Carboxylsauerstoffatome O22 und O22i verbrückt.



**Abbildung 68:** Ortep Abbildung der Koordinationssphäre des Ca1 Atoms im Calciumbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) Trihydrat Kristall. Es gilt:  $i = -x, 2-y, -z$ . Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Fluoralkylketten nicht mit abgebildet.

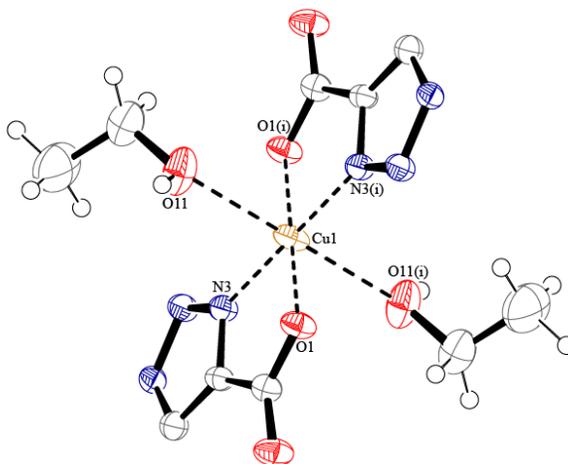
#### 4.2.2.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Kupferbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) Diethanol

Aus einer Lösung von **60** in Ethanol wurden durch Verdunsten des Lösemittels Einkristalle erhalten, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Kupferbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) kristallisiert als Diethanol mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Elementarzelle besitzt die Parameter von  $a = 13.7508(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.0793(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.0673(3) \text{ \AA}$ , und  $\beta = 108.054(4)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $1195.00(8) \text{ \AA}^3$  und es wird eine berechnete Dichte von  $1.684 \text{ g/cm}^3$  bei 200 K bestimmt. Die asymmetrische Einheit von  $\mathbf{60} \cdot 2 \text{ EtOH}$  ist in folgender Abbildung dargestellt.



**Abbildung 69:** Ortep Abbildung der Molekülstruktur von Kupferbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) Diethanol. Dargestellt sind die thermischen Ellipsoide aller nicht-Wasserstoffatome mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

Die Koordinationssphäre des Cu1-Atoms im Kupferbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) Diethanol-Kristall ist in Abbildung 70 als Ortep Grafik gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Ringwasserstoffatome und die Fluoralkylketten nicht dargestellt. Das Cu1 ist durch zwei Ethanolmoleküle und zwei Triazolcarboxylatmoleküle verzerrt oktaedrisch umgeben.



**Abbildung 70:** Ortep Abbildung der Koordinationssphäre des Cu1 Atoms im Kupferbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) Diethanol Kristall. Es gilt:  $i = 1-x, 1-y, -z$ . Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Ringwasserstoffatome und die Fluoralkylketten nicht dargestellt.

Die Triazolcarboxylatmoleküle koordinieren mit N3, N3(i), O1 und O1(i) an das Cu1-Atom und bilden damit die tetragonale Grundfläche des verzerrten Oktaeders. Die Winkel in dieser Grundfläche betragen  $83.20(7)^\circ$  (N3-Cu1-O1) und  $96.80(7)^\circ$  (O1(i)-Cu1-N3). Die Spitzen des verzerrten Oktaeders werden durch die Sauerstoffatome der Ethanolmoleküle O11 und O11(i) gebildet. Die Winkel der Spitzen zu den Flächenecken machen  $87.07(7)^\circ$  (N3-Cu1-O11) und  $83.14(7)^\circ$  (O1-Cu1-O11) aus. Der Abstand der Spitzen ist mit  $5.024(4) \text{ \AA}$  (O11-O11(i)) deutlich größer als der Abstand der gegenüberliegenden Ecken der Grundfläche mit  $3.893(3) \text{ \AA}$  (O1-O1(i)) bzw.  $3.956(2) \text{ \AA}$  (N3-N3(i)). Eine Verbrückung der Kupferatome zueinander ist nicht zu verzeichnen.

#### 4.2.2.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Natrium-1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat Dihydrat

Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Lösung von **61** in Methanol durch langsames Verdunsten des Lösemittels gewonnen. Die Verbindung konnte nur zusammen mit Wassermolekülen kristallisiert werden. **61** · 2 H<sub>2</sub>O kristallisiert mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Abmessungen der Elementarzelle sind  $a = 5.7732(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.809(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.4249(18) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.369(8)^\circ$ ,  $\beta = 85.635(8)^\circ$  und  $\gamma = 89.967(8)^\circ$ . Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $1084.17(19) \text{ \AA}^3$  und die Dichte errechnet sich bei der Messtemperatur von 200 K zu  $1.747 \text{ g/cm}^3$ . Wie in Abbildung 71 zu sehen enthält die asymmetrische Einheit zwei unabhängige Ionenpaare.

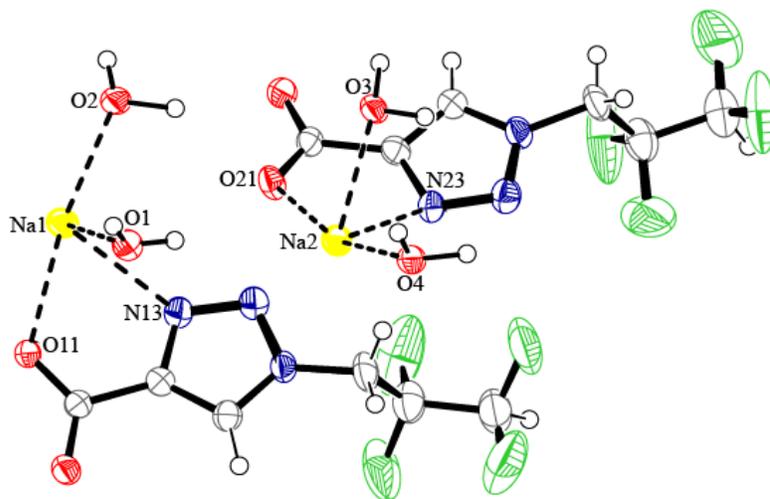
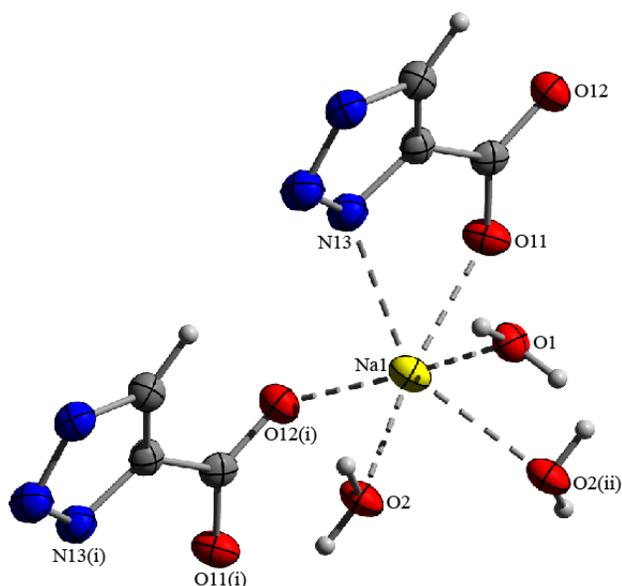


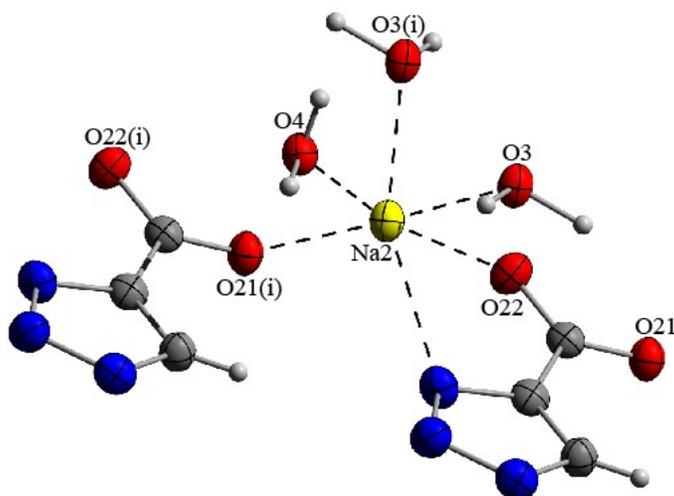
Abbildung 71: Ortep-Abbildung der asymmetrischen Einheit von Natrium-1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat Dihydrat. Dargestellt sind die thermischen Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

In Abbildung 72 ist die Koordinationssphäre des Na1-Atoms durch thermische Ellipsoide für alle nicht-Wasserstoffatome mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.



**Abbildung 72:** Ortep Abbildung der Koordinationssphäre des Na1-Atoms im Natrium-1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat Dihydrat Kristall. Es gilt:  $i = -1+x, y, z$ ;  $ii = -x, 1-y, -z$ . Die Fluoralkylketten sind für eine übersichtlichere Darstellung nicht mit abgebildet.

Das Na1 ist durch Triazolcarboxylate und drei Wassermoleküle verzerrt oktaedrisch umgeben. Ein Triazolcarboxylat koordiniert an das Na1 mit einem Stickstoffatom (N13) und einem Sauerstoffatom (O11) der Carboxyfunktion. Ein anderes Triazolcarboxylat koordiniert nur mit dem Sauerstoffatom O12(i). Die Natriumatome bilden entlang der a-Achse eine Doppelkette. Die Natriumatome der beiden Ketten sind jeweils über zwei Sauerstoffatome O2 und O2(ii) miteinander verbrückt. Die Natriumatome innerhalb einer Kette sind über Na1-O12(i)-C13(i)-O11(i)-Na1(i)-Brücken verknüpft. Die Koordinationssphäre von Na2 ist, wie in Abbildung 73 ersichtlich, der von Na1 sehr ähnlich.



*Abbildung 73: Ortep Abbildung der Koordinationssphäre des Na2 Atoms im Natrium-1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat Dihydrat Kristall. Es gilt:  $i = 1-x, -y, -z$ . Im Hinblick auf eine bessere Übersichtlichkeit sind die Fluoralkylketten nicht mit abgebildet.*

Hier ist ebenfalls eine verzerrt oktaedrische Umgebung des Na2 durch zwei Triazolcarboxylate und drei Wassermoleküle vorhanden. Eine Triazolcarboxylateinheit koordiniert an das Na2 mit O22 und N31, die andere Triazolcarboxylateinheit koordiniert lediglich mit dem O21(i)-Atom. Auch hier bilden die Natriumatome eine Doppelkette entlang der a-Achse, die durch eine Verbrückung über zwei Sauerstoffatome (O3, O3(i)) jeweils miteinander verbunden sind. Die Natriumatome innerhalb einer Kette sind über Na2-O21(i)-C23(i)-O22(i)-Na2(i)-Brücken verknüpft.

### 4.2.3 Fluorierte 1H-(1H,1H-Alkyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazole

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in Abbildung 74 abgebildeten Methanole 1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (**62**), 1H-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (**63**), 1H-(1H,1H-Heptafluorbutyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (**64**) und 1H-(1H,1H,5H-Octafluorpentyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (**65**) dargestellt.

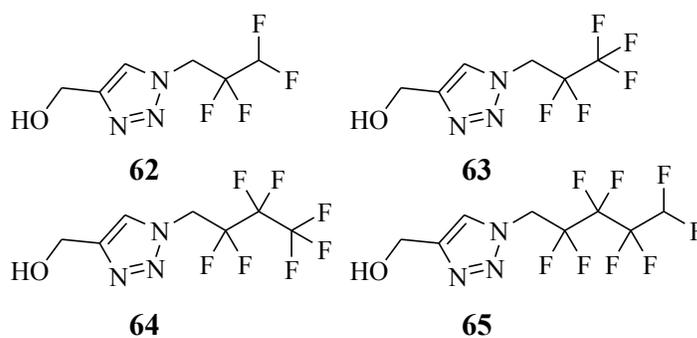


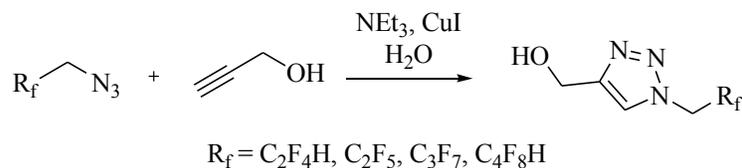
Abbildung 74: Strukturen der dargestellten fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazole.

Die Verbindungen wurden durch Aufnahme von IR-, Masse- und NMR-Spektren charakterisiert. Die Zusammensetzung der Substanzen wurde elementaranalytisch ermittelt. Die Sensitivität der Substanzen wurde mit DSC-Thermographie und Tests auf Reibe- und Schlagempfindlichkeit untersucht. Von den Verbindungen **62** und **63** konnten geeignete Kristalle zur Bestimmung der Einkristall-Röntgenstruktur erhalten werden.

#### 4.2.3.1 Darstellung von den fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazolen

Die Darstellung der fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazole erfolgt durch eine katalytische Clickreaktion der fluorierten 1H,1H-Alkylazide mit Propargylalkohol. Es werden dabei nach der Vorschrift von Wu *et al.*<sup>181</sup> in einem Kolben sukzessive das 1H,1H-Alkylazid, der Propargylalkohol, Triethylamin, Acetonitril, Wasser und Kupfer(I)-iodid zusammengegeben. Die Lösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Wasser verdünnt. Durch Extraktion des Reaktionsgemischs mit Diethylether, Waschen der organischen

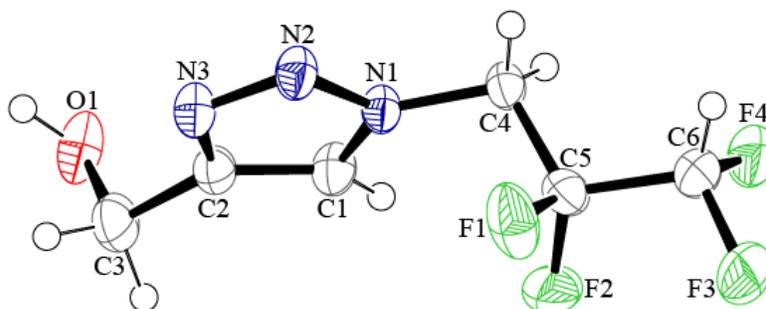
Phase mit gesättigter Natriumchloridlösung, Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Entfernen des Lösemittels wird das Produkt in adäquaten Ausbeuten erhalten.



**Schema 37:** Übersicht zur Synthese der fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazole aus den korrespondierenden 1H,1H-Alkylaziden.

#### 4.2.3.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol

Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung von **62** in Ethylacetat durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur erhalten werden. **62** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Elementarzelle besitzt Abmessungen von  $a = 6.3374(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.9386(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.3498(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 106.206(6)^\circ$ ,  $\beta = 95.623(5)^\circ$  und  $\gamma = 109.369(6)^\circ$  und ein Volumen von  $416.60(5) \text{ \AA}^3$ . Aus dem Zellvolumen, der Anzahl der Formeleinheiten je Elementarzelle und dem Formelgewicht ergibt sich eine berechnete Dichte von  $1.699 \text{ g/cm}^3$ . Alle Angaben beziehen sich auf eine Messtemperatur von 200 K. Die asymmetrische Einheit von **62** ist in folgender Abbildung dargestellt.



**Abbildung 75:** Asymmetrische Einheit von 1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol als Ortep Abbildung. Alle nicht Wasserstoffatome werden dargestellt als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

Im Triazolring werden N-N-Bindungslängen von 1.316(2) Å (N2-N3) und 1.342(2) Å (N1-N3) gefunden, deren Wert genau zwischen den in der Literatur angegebenen Werten für eine N-N-Einfachbindung (1.48 Å) und eine N-N-Doppelbindung (1.20 Å) liegen.<sup>63</sup> Die C-N-Bindungen im Ring besitzen Längen von 1.344(2) Å (C1-N1) und 1.357(2) Å (C2-N3) und liegen damit ebenfalls im Bereich zwischen C-N-Einfach- (1.47 Å) und C-N-Doppelbindung (1.22 Å). Für die C-C-Bindung im Triazolring wird eine Bindungslänge von 1.360(2) Å gefunden, der zwischen einer C-C-Einfach- und Doppelbindung liegt. In diesen Bindungslängen ist der aromatische Charakter des Triazolrings zu erkennen. Die Bindungen C4-N1 und C2-C3 weisen leicht verminderte Bindungslängen im Vergleich mit den in der Literatur für die entsprechenden Einfachbindungen angegebenen Werten auf. Die C4-N1-Bindungslänge liegt mit 1.451(2) Å unter der Referenz von 1.47 Å und die Bindungslänge C2-C3 liegt mit 1.496(2) Å ebenfalls unter 1.54 Å.<sup>63</sup>

Die weiteren Bindungslängen in den C-C-Bindungen liegen auch unter dem erwarteten Wert von 1.54 Å, bei 1.497(2) Å (C4-C5) und 1.517(2) Å (C5-C6). Die C-F-Bindungen weisen Werte im Bereich von 1.349(2) Å (C6-F3) bis 1.361(2) Å (C5-F1) auf, die im Mittel mit 1.356 Å in der Norm liegen. Der C-O-Abstand zur Alkoholgruppe zeigt mit 1.422(2) Å (C3-O1) ebenfalls einen typischen Wert.

Der Triazolring weist neben den für aromatische Molekülgruppen typischen Bindungslängen auch die gemäß der Definition der Aromatizität erforderliche Planarität auf. Dies wird durch die Torsionwinkel im Ring, welche im Bereich zwischen 0.1° (C2-C1-N1-N2) und 0.3° (N2-N3-C2-C1) liegen, bestätigt. Die Torsionswinkel der aus dem Ring herausragenden Gruppen betragen ebenfalls mit 0.3° (N1-C1-C2-C3) und 2.0° (C2-C1-N1-C4) annähernd den zu erwartenden Wert von 0°.

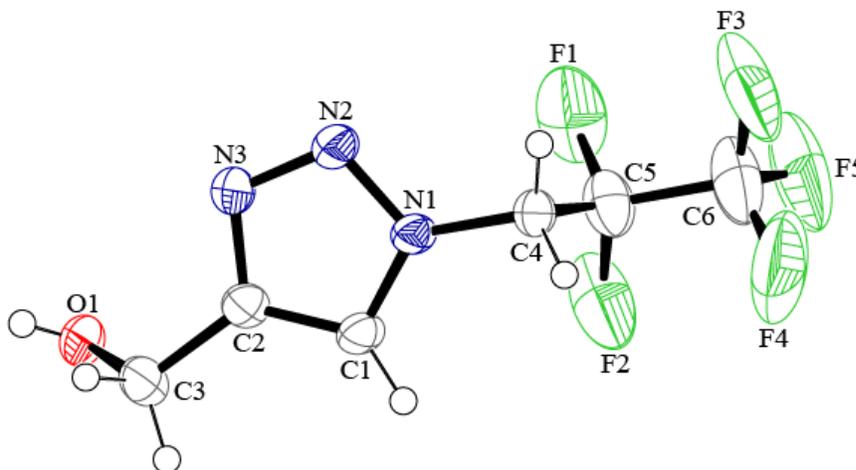
1*H*-(1*H*,1*H*,3*H*-Tetrafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol bildet eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Alkoholwasserstoff H1 und N3 (-x+1, -y, -z+1) eines benachbarten Triazolrings aus. Dabei beträgt der Donor-Akzeptor-Abstand O··N 2.810 Å und der Winkel O—H··N hat einen Wert von 168.94°.

Die Bindungssituation in der molekularen Einheit von 1*H*-(1*H*,1*H*-Pentafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol stellt sich ähnlich wie bei Verbindung **62** dar. Im Triazolring werden N-N-Bindungslängen von 1.306(3) Å (N2-N3) und 1.347(3) Å, mit Werten zwischen N-N-Einfach- und N-N-Doppelbindung gefunden. Die weiteren Bindungslängen im Ring liegen ebenfalls zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Im Einzelnen sind dies die C-N-Bindungen mit Längen von 1.343(3) Å (C1-N1) und 1.358(3) Å (C2-N3) und die C-C-Bindung mit einer Länge von 1.356(3) Å (C1-C2). Diese Beobachtung kann wiederum als Bestätigung des aromatischen Charakters des Triazolrings in dieser Verbindung betrachtet

werden. Ebenfalls aus diesem Grund sind auch verkürzte Atomabstände bei den Bindungen aus dem Ring nach außen mit Werten von 1.442(3) Å (C4-N1) und 1.487(3) Å (C2-C3) zu verzeichnen. Dies entspricht den in der Literatur angegebenen verkürzten Bindungslängen bei Bindung eines  $sp^3$ -Atoms an ein  $sp^2$ -konfiguriertes Atom.<sup>183</sup>

#### 4.2.3.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1H-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (63)

Aus einer Lösung von **63** in Ethylacetat konnten durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur Kristalle gewonnen werden, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eingesetzt werden konnten. 1H-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten und ihre Abmessungen haben Werte von  $a = 5.6799(7)$  Å,  $b = 6.2169(8)$  Å,  $c = 12.933(2)$  Å,  $\alpha = 97.09(1)^\circ$ ,  $\beta = 93.66(1)^\circ$  und  $\gamma = 95.921(6)^\circ$ . Die Messung der Kristallstruktur wurde bei einer Temperatur von 123 K durchgeführt. Die aus den Zellabmessungen ermittelten Werte für Volumen und Dichte der Zelle betragen 449.4(1) Å<sup>3</sup> und 1.708 g/cm<sup>3</sup>. Die asymmetrische Einheit von **63** ist in Abbildung 76 dargestellt.



**Abbildung 76:** Asymmetrische Einheit von 1H-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol als Ortep Abbildung. Alle nicht Wasserstoffatome werden dargestellt als thermische Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

Wie schon bei Verbindung **62** beobachtet, liegen auch im Kristall von Verbindung **63** verkürzte C-C-Bindungen in der fluorinierten Alkylkette vor. Die Abstände der C-Atome betragen dabei 1.442(3) Å (C4-C5) und 1.517(4) Å (C5-C6). Die Längen der C-F-Bindungen liegen in der

CF<sub>2</sub>-Gruppe mit Werten von 1.330(3) Å (C5-F2) und 1.345(3) Å (C5-F1) leicht unter dem von Hollemann und Wiberg angegebenen Literaturwert.<sup>63</sup> In der CF<sub>3</sub>-Gruppe sind die C-F-Bindungen mit einem mittleren Wert von 1.308 Å merklich unter diesem Wert. Diese Beobachtung korreliert jedoch mit den bei anderen fluorierten Verbindungen in CF<sub>3</sub>-Gruppen gefundenen Längen (siehe 4.1.1). Im Abstand des Kohlenstoffatoms zum Sauerstoffatom der Alkoholgruppe wird mit 1.427(3) Å (C3-O1) kein überraschender Wert gefunden.

Entsprechend der bereits anhand der Bindungslängen bestätigten Aromatizität des Triazolrings wird anhand von einem minimalen Torsionswinkel von 0.023(257)° (C2-C1-N1-N2) und einem maximalen Torsionswinkel von 0.752(267)° (N2-N3-C2-C1) im Ring Planarität gefunden. Für die aus dem Ring herausragenden Gruppen wird festgestellt, dass sie leicht aus der Ebene des Triazolrings herausragen mit Torsionswinkeln von 3.571(232)° (N1-C1-C2-C3) für die Methoxygruppe und 2.930(223)° (C2-C1-N1-C4) für die fluorierte Alkylgruppe.

Im Gegensatz zu Verbindung **62** werden weder intra- noch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gefunden.

#### 4.2.3.4 NMR-Spektroskopie von den fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazolen

Von Lösungen der Substanzen in *d*<sub>6</sub> DMSO wurden <sup>1</sup>H, {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C, {<sup>19</sup>F}<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindungen werden entweder vier (**63**, **64**) oder fünf (**62**, **65**) Signale gefunden. Bei einer chemischen Verschiebung zwischen 4.51 ppm (**62**) und 4.52 ppm (**63-65**) wird das Signal der zur Alkoholgruppe benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe erhalten. Dieses Signal ist (außer bei Verbindung **64**) in ein Dublett mit <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplungskonstanten von 5.0 Hz (**65**) bzw. 5.8 Hz (**62**, **63**) aufgespalten. Diese H-C-O-H-Kopplung<sup>184</sup> ist in der Literatur bekannt und die gefundenen Kopplungskonstanten liegen im selben Bereich mit den in der Literatur angegebenen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass auch tatsächlich diese Wechselwirkung für die Aufspaltung des Signals verantwortlich ist.

Das Signal des Alkoholwasserstoffatoms tritt bei 5.25 ppm (**62**) bis 5.27 ppm (**63**) auf. Entsprechend der vorher genannten H-C-O-H-Kopplung ist das Signal bei den Verbindungen **62**, **63** und **65** in ein Triplett mit einer <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplung von 5.0 Hz (**65**) – 5.8 Hz (**62**, **63**) aufgespalten. Bei Verbindung **64** wird ein breites Singulett verzeichnet, wie es häufig bei OH-Wasserstoffatomen auftritt.

Das Signal der an das Stickstoffatom gebundenen  $CH_2$ -Gruppe erscheint bei 5.21 ppm (**62**), 5.51 ppm (**63**), 5.54 ppm (**64**) und 5.47 ppm (**65**). Die Moleküle mit höherem Fluoranteil (**63**, **64**) in der benachbarten fluorierten Alkylkette besitzen dabei leicht ins Tieffeld verschobene Signale. Durch die Kopplung zu den benachbarten Fluoratomen ist bei allen Verbindungen eine Aufspaltung des Signals in ein Triplett mit  $^3J_{FH}$ -Kopplungskonstanten von 15.7 Hz (**62**), 15.4 Hz (**63**), 15.9 Hz (**64**) und 16.2 Hz (**65**) zu verzeichnen.

Das Signal des Wasserstoffatoms im Triazolring wird bei chemischen Verschiebungen zwischen 8.01 ppm und 8.07 ppm erwartungsgemäß als Singulett registriert. Das Signal der  $CF_2H$ -Gruppe von Substanz **62** wird bei 6.59 ppm als Triplett von Triplets gefunden. Die Aufspaltung kommt durch eine  $^2J_{FH}$ -Kopplung von 51.9 Hz und eine  $^3J_{FH}$ -Kopplung von 4.7 Hz zustande. Bei Substanz **65** tritt das äquivalente Signal bei 7.05 ppm mit den Kopplungen  $^2J_{FH} = 50.3$  Hz und  $^3J_{FH} = 5.5$  Hz auf.

Das  $\{^1H\}^{13}C$ -NMR der Verbindungen ergibt das Signal des an das Stickstoffatom gebundenen  $CH_2$ -Kohlenstoffatoms bei 48.7 ppm (**62**), 48.1 ppm (**63**), 48.2 ppm (**64**) und 48.5 ppm (**65**) als Triplett durch die  $^2J_{CF}$ -Kopplung mit den benachbarten Fluoratomen. Die Kopplungskonstanten betragen zwischen 22.5 Hz und 24.0 Hz. Bei einer chemischen Verschiebung von 55.3 ppm tritt bei allen Verbindungen ein Singulett auf, das vom  $CH_2OH$ -Kohlenstoffatom stammt. Die identischen Verschiebungswerte lassen sich durch die ähnliche Umgebung erklären. Die Signale der beiden Kohlenstoffatome im Triazolring selbst liegen im Bereich von 125.2 ppm (**62**) – 125.5 ppm (**65**) und im Bereich von 148.9 ppm (**62**) – 149.1 ppm (**63**, **64**). Beide Signale liegen jeweils als Singulett vor. Aufgrund von Inkrementrechnungen kann das Singulett bei 125 ppm dem  $C_{Ring}H$ -Kohlenstoffatom und das Singulett bei 149 ppm dem  $C_{Ring}CH_2OH$ -Kohlenstoffatom zugerechnet werden. Für die experimentelle Bestätigung werden später  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR-Spektren diskutiert.

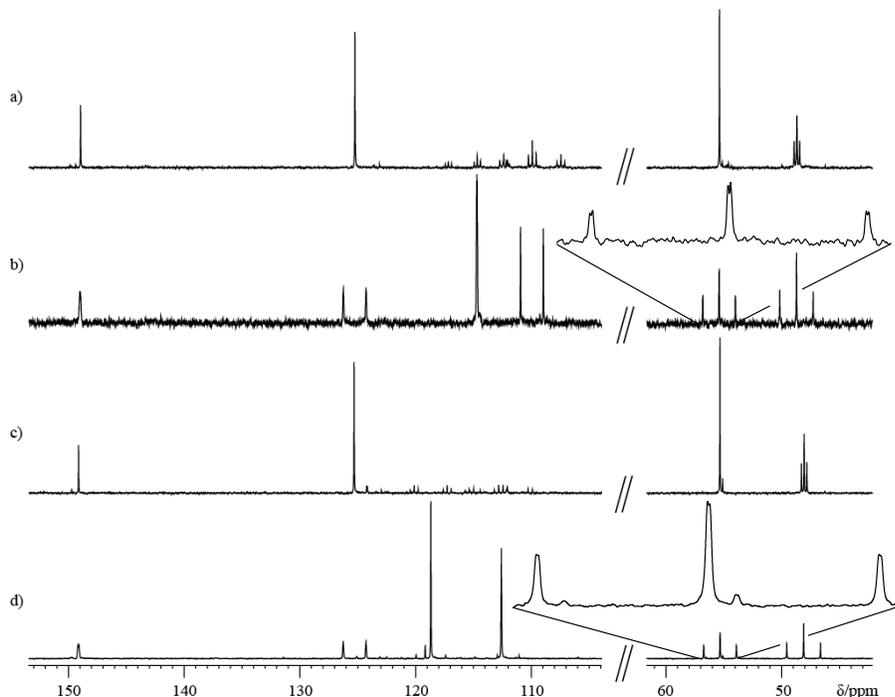
Die Signale der fluorierten Kohlenstoffatome liegen wie bereits in früheren Teilen der Arbeit gesehen im Bereich von 105 ppm – 120 ppm und weisen die bekannten Multiplizitäten auf. Die vierfach fluorierte Verbindung **62** zeigt bei 109.9 ppm das Signal der  $CF_2H$ -Gruppe als Triplett von Triplets mit Kopplungen von  $^1J_{CF} = 248.2$  Hz und  $^2J_{CF} = 33.6$  Hz. Die  $CH_2CF_2$ -Gruppe bewirkt ein Triplett von Triplets bei 114.7 ppm wegen den C-F-Wechselwirkungen von  $^1J_{CF} = 250.2$  Hz und  $^2J_{CF} = 26.8$  Hz.

Im Spektrum von Verbindung **63** tritt die  $CF_2$ -Gruppe bei 112.6 ppm als Triplett von Quartetts mit den Kopplungen  $^1J_{CF} = 255.4$  Hz und  $^2J_{CF} = 38.3$  Hz auf. Die  $CF_3$ -Gruppe verursacht ein Quartett von Triplets bei 118.7 ppm mit den Kopplungskonstanten  $^1J_{CF} = 286.6$  Hz und  $^2J_{CF} = 34.5$  Hz.

Bei Substanz **64** werden die Signale bei 108.7 ppm, 114.5 ppm und 117.7 ppm gemäß ihren Aufspaltungen in ein Multiplett, ein Triplet von Triplets ( $^1J_{CF} = 256.9$  Hz und  $^2J_{CF} = 31.6$  Hz) und ein Quartett von Triplets ( $^1J_{CF} = 288.5$  Hz und  $^2J_{CF} = 33.6$  Hz) den Kohlenstoffatomen von  $CF_2CF_3$ ,  $CH_2CF_2$  und  $CF_3$  zugeordnet.

Verbindung **65** besitzt im  $\{^1H\}^{13}C$ -NMR-Spektrum im Bereich der fluorierten Kohlenstoffatome ein Triplet von Triplets ( $^1J_{CF} = 251.5$  Hz und  $^2J_{CF} = 30.4$  Hz) bei 108.5 ppm, zwei Multipletts bei 110.7 ppm und 110.9 ppm und ein Triplet von Triplets ( $^1J_{CF} = 257.2$  Hz und  $^2J_{CF} = 32.4$  Hz) bei 115.0 ppm. Die Signale entsprechen in der angegebenen Reihenfolge den  $CF_2CF_2H$ ,  $CF_2CF_2H$ ,  $CH_2CF_2CF_2$  und  $CH_2CF_2$ -Kohlenstoffatomen.

Im  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR-Spektrum weisen die Signale bei ca. 48 ppm der an das Triazolstickstoffatom gebundenen  $CH_2$ -Gruppen aufgrund der Kopplung der Kohlenstoffatome zu den gebundenen Wasserstoffatomen eine Aufspaltung in Triplets auf. Die  $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstanten in den Spektren der verschiedenen Verbindungen liegen zwischen 145.1 Hz und 146.7 Hz. Die Signale der an die Alkoholgruppe gebundenen  $CH_2$ -Kohlenstoffatome bei 55.3 ppm sind aus dem gleichen Grund ebenfalls in Triplets aufgespalten. Die  $^1J_{CH}$ -Kopplungen liegen in diesem Fall im Bereich von 141.7 Hz – 142.2 Hz. Im Fall von Verbindung **62** und **63** wird weiterhin eine Aufspaltung in Dubletts mit Kopplungskonstanten von 2.7 Hz bzw. 1.7 Hz festgestellt. Diese Aufspaltung resultiert aus der  $^2J_{CH}$ -Wechselwirkung des Kohlenstoffatoms mit dem Wasserstoffatom der Alkoholgruppe. Die Multiplizität der Signale, die für die Zuordnung der Ringkohlenstoffatome benutzt wird und die Wechselwirkung mit dem Hydroxylwasserstoffatom ist in Abbildung 77 im Vergleich der  $\{^1H\}^{13}C$ - und  $\{^{19}F\}^{13}C$ -NMR-Spektren von Verbindung **62** und **63** dargestellt.



**Abbildung 77:** Breitband  $^1\text{H}$  entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (a), breitband  $^{19}\text{F}$  entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (b) von Verbindung **62** und breitband  $^1\text{H}$  entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (c), breitband  $^{19}\text{F}$  entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (d) von Verbindung **63**. In den  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist zur besseren Erkennung der Feinaufspaltung das Signal des  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Kohlenstoffatoms bei 55 ppm zusätzlich vergrößert dargestellt.

Das Signal des Ringkohlenstoffatoms bei 125 ppm kann aufgrund der beobachteten Aufspaltung in ein Dublett durch eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung über eine Bindung ( $^1J_{\text{CH}} = 197.4 \text{ Hz} - 198.4 \text{ Hz}$ ) dem  $\text{C}_{\text{Ring}}\text{H}$ -Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Bei 149 ppm wird ein Multiplett beobachtet, das vom  $\text{C}_{\text{Ring}}\text{CH}_2\text{OH}$ -Kohlenstoffatom stammt. Die Aufspaltung kommt durch die Kopplung mit dem Wasserstoffatom im aromatischen Ring und den Wasserstoffatomen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe über  $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplungen zustande.

Die Signale der fluorierten Kohlenstoffatome von Verbindung **62** liegen im  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ -NMR bei 109.9 ppm als Dublett mit  $^1J_{\text{CH}} = 198.3 \text{ Hz}$  und bei 114.7 ppm als Multiplett und können aufgrund ihrer Aufspaltung der  $\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppe bzw. der  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ -Gruppe zugeordnet werden. Bei Verbindung **63** verursacht das  $\text{CF}_2$ -Kohlenstoffatom wegen der Kopplung zur benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe ein Triplet mit  $^2J_{\text{CH}} = 3.8 \text{ Hz}$  bei 112.6 ppm. Die  $\text{CF}_3$ -Funktion führt zu einem Singulett bei 118.7 ppm. Das  $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **64** beinhaltet das Signal des  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ -Kohlenstoffatoms bei 108.7 ppm als Singulett, das Signal des  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ -Kohlenstoffatoms bei 114.5 ppm als Multiplett und das Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe bei 117.7 ppm als Singulett. Bei

Verbindung **65** ist das Signal des  $CF_2H$ -Kohlenstoffatoms aufgrund der  $^1J_{CH}$ -Kopplung von 201.8 Hz zu einem Dublett bei 108.5 ppm aufgespalten. Das Signal der benachbarten  $CF_2$ -Gruppe tritt durch eine  $^2J_{CH}$ -Kopplung von 7.2 Hz ebenfalls als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 110.7 ppm auf. Das Signal des  $CH_2CF_2CF_2$ -Kohlenstoffatoms erscheint bei 110.9 ppm als Singulett und das Signal der  $CH_2CF_2$ -Gruppe liegt aufgrund der  $^2J_{CH}$ -Wechselwirkung von 2.5 Hz mit den benachbarten  $CH_2$ -Wasserstoffatomen als Triplett bei 115.0 ppm vor.

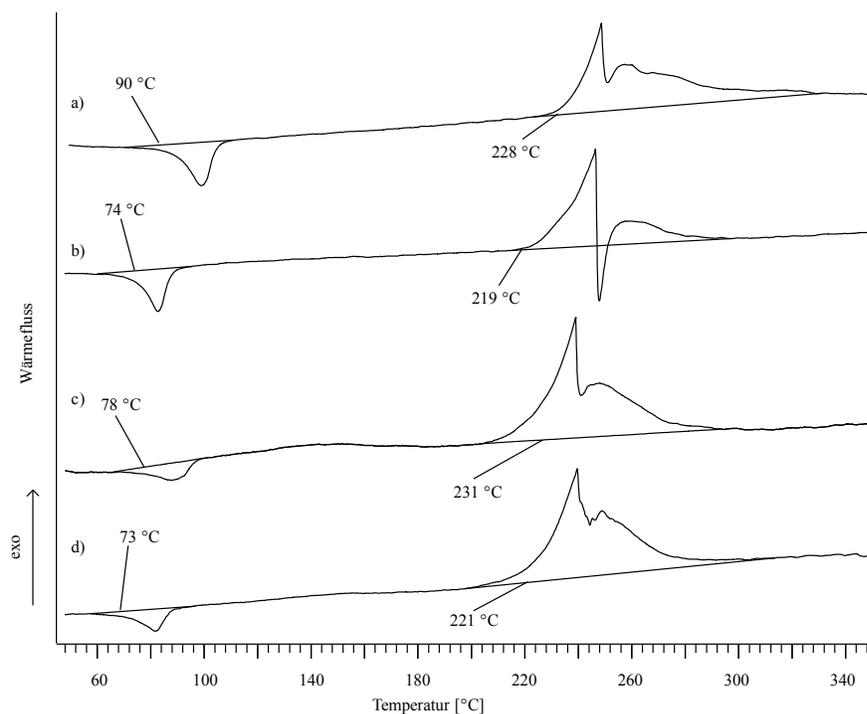
Im  $^{15}N$ -NMR-Spektrum der Verbindungen werden erwartungsgemäß jeweils drei Signale beobachtet. Die Signale liegen in den Bereichen von -16.0 ppm bis -17.3 ppm, -26.0 ppm bis -27.6 ppm und -152.4 ppm bis -153.4 ppm und sind im  $^1H$  gekoppelten  $^{15}N$ -NMR-Spektrum in Multipletts aufgespalten. Eine Zuordnung der Signale zu den Stickstoffatomen erfolgt entsprechend von Literaturwerten.<sup>185</sup> Somit kann den Signalen bei ca. -17 ppm N3, den Signalen bei ca. -27 ppm N2 und den Signalen bei ca. -153 ppm N1 zugeordnet werden. Diese Zuordnung korreliert auch mit der Beobachtung, dass das Signal bei -153 ppm am stärksten aufgespalten ist, da dieses am meisten H-N-Kopplungen eingehen kann.

Die Verbindungen weisen im  $^{19}F$ -NMR den unter 4.2.1.2 beschriebenen Carbonsäuren sehr ähnliche Spektren auf. Dadurch ist die Zuordnung der Signale entsprechend. Im Vergleich mit den Carbonsäuren ist lediglich eine leichte Hochfeldverschiebung der Signale zu verzeichnen. Im Spektrum von Verbindung **62** liegt somit das Signal der  $CF_2$ -Fluoratome als Multiplett bei -121.94 ppm und das Signal der  $CF_2H$ -Fluoratome als Dublett von Triplets bei -138.32 ppm. Die Aufspaltung resultiert aus der  $^2J_{FH}$ - und der  $^3J_{FF}$ -Kopplung der Fluoratome zu den benachbarten Wasserstoff- und Fluoratomen. Bei Verbindung **63** wird das Signal der  $CF_3$ -Gruppe als Singulett bei -83.73 ppm und das Signal der  $CF_2$ -Gruppe als Triplett mit einer  $^3J_{FH}$ -Kopplung von 15.4 Hz bei -120.21 ppm gefunden. Die Signale von Verbindung **64** erscheinen im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum bei -80.75 ppm als Triplett mit  $^3J_{FF} = 9.5$  Hz und bei -117.48 ppm und -127.49 ppm als Multipletts und entsprechen den  $CF_3$ , den  $CH_2CF_2$  und den  $CH_2CF_2CF_2$ -Fluoratomen. Verbindung **65** besitzt Signale bei -116.93 ppm, -124.94 ppm, -129.81 ppm und -138.96 ppm. Der Vergleich mit der unter 4.1.4.1 mit Hilfe von zweidimensionalen NMR-Spektren gefundenen Zuordnung ermöglicht eine Zuordnung der Signale zur  $CH_2CF_2$ ,  $CH_2CF_2CF_2$ ,  $CF_2CF_2H$  und  $CF_2H$ -Funktion.

#### 4.2.3.5 *Physikalisch - chemische Eigenschaften von den fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazolen*

Die synthetisierten Methanole sind bei Raumtemperatur farblose, feste Verbindungen. Sie können an Luft gelagert werden, da weder Hygroskopie noch Alterung an Luft beobachtet wurde.

Die Substanzen zeigen eine hohe Löslichkeit in Dimethylsulfoxid und Diethylether. Zur Feststellung der thermischen Stabilität der Verbindungen wurden die Substanzen mit DSC Thermographie charakterisiert. Die Thermogramme sind in Abbildung 78 dargestellt. Es wurden Schmelzpunkte zwischen 73 °C (**65**) und 90 °C (**62**) und Zersetzungstemperaturen zwischen 219 °C (**63**) und 231 °C (**64**) gefunden.



**Abbildung 78: DSC Thermogramme der Methanole 62 (a), 63 (b), 64 (c) und 65 (d).**

Festzuhalten ist, dass alle Substanzen einen, für die Anwendung in IR-Täuschkörpern wichtigen, hohen Zersetzungspunkt besitzen. Die Reibeempfindlichkeit der Substanzen liegt zwischen > 240 N (**63**) und > 360 N (**65**). Die Schlagempfindlichkeit liegt bei allen Substanzen im Bereich von > 100 J. In folgender Tabelle wird ein Überblick über die physikalischen Eigenschaften der dargestellten Methanole gegeben.

**Tabelle 32: Übersicht über die physikalischen Eigenschaften der fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazole.**

	<b>62</b>	<b>63</b>	<b>64</b>	<b>65</b>
Reibeempfindlichkeit [N]	> 324	> 240	-	> 360
Schlagempfindlichkeit [J]	> 100	> 100	-	> 100
Elektrostatische Entladung [J]	-	-	-	0.5
Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	-	500 – 1000	-	500 – 1000
Zersetzungspunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	228	219	231	221
Schmelzpunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	90	74	78	73

## 5 UNTERSUCHUNG VON NEUARTIGEN IR-TÄUSCHKÖRPERMISCHUNGEN

Die radiometrischen Messungen der neuartigen IR-Täuschkörpermischungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Hahma der Firma Diehl BGT Defence und Dr. Koch vom NATO Munitions Safety Information Analysis Center (MSIAC) durchgeführt. Alle Ergebnisse wurden auf dem Gelände von Diehl BGT Defence in Röthenbach an der Pegnitz erhalten.

Ziel der Untersuchungen ist es, das Verhältnis  $\theta$  der Strahlung im  $\alpha$ -Bereich (2-3  $\mu\text{m}$ ) zu der Strahlung im  $\beta$ -Bereich (3-5  $\mu\text{m}$ ) zu bestimmen. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist das Verhältnis  $\theta$  ein wichtiges Kriterium für die Eignung als IR-Täuschkörper und wird durch folgende Formel berechnet.

$$\theta = \frac{I_{2-3\mu\text{m}}}{I_{3-5\mu\text{m}}} \quad (9)$$

Für ein Flugzeug ergibt sich ein Wert  $\theta$  von ungefähr 0.5-0.8. Die als Referenz untersuchten MTV-Flares liegen bei einem Wert von etwa 1.3-1.4. Untersucht wird auch ob die neuen Substanzen die Intensität insgesamt steigern können.

### 5.1 Probenvorbereitung

Es wurden Untersuchungen an neuen IR-Täuschkörpermischungen durchgeführt, die auf Basis von Magnesium als Brennstoff und stickstoffreichen-5-perfluoralkyltetrazolten oder Calciumbis-(5-perfluoralkyltetrazolate) als Oxidationsmittel reagieren. Als Bindemittel wurde, wie in MTV-Flares üblich, Viton<sup>®</sup> verwendet.

Beim verwendeten Magnesium handelt es sich um Magnesiumpulver der Firma Ecka vom Typ LNR 61 IPK31 mit einer Reinheit von 99.8 %. Die Durchschnittliche Korngröße liegt bei etwa 100  $\mu\text{m}$ . Der verwendete Binder ist Viton<sup>®</sup> vom Typ 3M Fluorel FC-2175 der Firma Mach I, King of Prussia, USA. Es handelt sich um einen fluorhaltigen Binder mit einer durchschnittlichen Summenformel von  $\text{C}_2\text{HF}_3$ . Eingesetzt wurde der Binder als eine 25 % Lösung in Aceton. Die zur Referenz verwendeten MTV-Täuschkörper wurden mit Teflonpulver

vom Typ Hostaflon TF9250 von der Höchst AG und Grafitpulver von Merck (Atr. Nr. 4206) hergestellt.

Bei den 5-Perfluoralkyltetrazolaten handelt es sich um Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat  $\cdot$  H<sub>2</sub>O, Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat sowie um die Calciumsalze der 5-Trifluormethyltetrazolate  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O, 5-Pentafluorethyltetrazolate  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O und 5-Heptafluorpropyltetrazolate  $\cdot$  2 H<sub>2</sub>O.

IR-Täuschkörper basierend auf MTV besitzen eine Fluorbilanz von -366 % unter der Annahme, dass das Magnesium ausschließlich mit dem Fluor zu MgF<sub>2</sub> reagiert und reiner Kohlenstoff gebildet wird. Die später ablaufende Reaktion vom überschüssigen Magnesium zu MgO mit dem Luftsauerstoff wird in der Bilanz nicht mit berücksichtigt.

Für die Magnesium/Tetrazolat/Viton<sup>®</sup>-Mischungen wurden mehrere Bilanzen getestet, um den Einfluß der Zusammensetzung auf das Abbrandverhalten und die abgegebene Strahlung besser beurteilen zu können. Getestet wurden Fluorbilanzen von 0 %, -120 %, -240 % und -360 %. Letztere Bilanz ist Vergleichbar mit den üblich verwendeten MTV-Täuschkörpern (-366 %). In allen Mischungen (sowohl mit Tetrazol als auch mit Teflon<sup>®</sup>) wurden 10 Vol% vom Binder (Viton<sup>®</sup>) verwendet. Dieses an Binder eingesetzte Volumen entspricht in etwa einem Massenanteil von ebenfalls 10 %, da sich die Dichten der eingesetzten Substanzen nicht allzusehr unterscheiden. Alle Zusammensetzungen der pyrotechnischen Sätze wurden durch Dr. Hahma unter Berücksichtigung der enthaltenen Wassermoleküle berechnet.

Die Zusammensetzungen der verschiedenen pyrotechnischen Mischungen zur Erzeugung von IR-Strahlung sind für die stickstoffreichen Salze in Tabelle 33 und die der Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolate) in Tabelle 34 aufgelistet. Als Abkürzungen dienen für das eingesetzte Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat Monohydrat *AmmHF*, für das Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat *GuaHF*, für das Calciumbis(5-trifluormethyltetrazolat)  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O *Ca(TF)<sub>2</sub>*, für das Calciumbis(5-pentafluorethyltetrazolat)  $\cdot$  3 H<sub>2</sub>O *Ca(PF)<sub>2</sub>* und für das Calciumbis(5-heptafluorpropyltetrazolat)  $\cdot$  2 H<sub>2</sub>O *Ca(HF)<sub>2</sub>*.

**Tabelle 33: Zusammensetzung von stickstoffreichen Magnesium/5-Perfluoralkyl-tetrazolat/Viton-Mischungen. Zum Vergleich der Messungen wurde zusätzlich eine handelsübliche pyrotechnische Mischung angefertigt (MTV).**

Name	Mg [%]	Viton [%]	AmmHF [%]	GuaHF [%]	Teflon [%]	Grafit [%]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
AmmHF 0	26.7	10.5	62.7				1733
AmmHF -120	30.5	10.5	59.0				1734
AmmHF -240	47.0	10.5	42.5				1738
AmmHF -360	57.4	10.5	32.1				1740
GuaHF 0	20.9	10.5		68.6			1732
GuaHF -120	24.1	10.5		65.4			1733
GuaHF -240	39.5	10.5		50.0			1736
GuaHF -360	50.1	10.5		39.4			1738
MTV	60.0	10.0			25.0	5.0	1850

**Tabelle 34: Mischungen der pyrotechnischen Sätze auf Basis von Magnesium, Viton und einem fluorhaltigen Oxidationsmittel [Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolate), Teflon]**

Name	Mg [%]	Viton [%]	Ca(TF) <sub>2</sub> [%]	Ca(PF) <sub>2</sub> [%]	Ca(HF) <sub>2</sub> [%]	Teflon [%]	Grafit [%]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
Ca(TF) <sub>2</sub> 0	13.1	10.8	76.1					1819
Ca(TF) <sub>2</sub> -120	16.8	10.8	72.4					1816
Ca(TF) <sub>2</sub> -240	23.5	10.8	65.6					1809
Ca(TF) <sub>2</sub> -360	39.0	11.0	50.0					1794
Ca(PF) <sub>2</sub> 0	17.8	11.1		71.1				1775
Ca(PF) <sub>2</sub> -120	22.5	11.1		66.4				1773
Ca(PF) <sub>2</sub> -240	30.5	11.1		58.4				1770
Ca(PF) <sub>2</sub> -360	47.2	11.1		41.6				1740
Ca(HF) <sub>2</sub> 0	21.0	10.6			68.4			1855
Ca(HF) <sub>2</sub> -120	26.2	10.6			63.2			1846
Ca(HF) <sub>2</sub> -240	34.8	10.7			54.5			1832
Ca(HF) <sub>2</sub> -360	51.8	10.9			37.3			1804
MTV	60	10				25.0	5.0	1850

Die stickstoffreichen Salze wurden getrennt von den Calciumsalzen unter veränderten äußeren Bedingungen gemessen. In den Versuchen mit den Ammonium- und Guanidiniumtetrazolaten wurde in einem üblichen Laborabzug und bei den Calciumsalzen in einer Kammer mit einem Abzugsrohr, welches ca. 30 cm über der Probe den Ablufteinzug besaß, gearbeitet. Durch die unterschiedlich starke Saugleistung der Abzüge treten nicht miteinander vergleichbare Messergebnisse auf. Es wurde als Referenz je eine handelsübliche MTV-Mischung vermessen.

Vom Viton<sup>®</sup> wurde vor Versuchsbeginn eine 25 % Lösung in Aceton hergestellt. Die Masse der eingesetzten Menge Vitonlösung ist somit die vierfache Menge des in Tabelle 33 und Tabelle 34 angegebenen Menge. Nach dem Abwiegen aller Substanzen in einen Behälter wurden diese mittels eines Löffels so verrührt, das keine Körner oder inhomogene Zonen mehr in der Mischung vorhanden sind. Bei Bedarf konnte etwas Aceton zugegeben werden. Die pastenartige Mischung wird anschließend auf einem Metallblech dünn aufgetragen und für 12 Stunden bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet. Der erhaltene feste Rückstand wird nun mit einem Messer oder größerem Spatel in Körner (2-3 mm $\varnothing$ ) zerteilt.

Das erhaltene Granulat wurde in 5 g Portionen mit 1 Kilobar in eine zylindrische Form mit 16 mm Durchmesser verpresst. Es wurden pro Mischung je 5 Pellets gepresst und vermessen. Anschließend wurde die Dichte der hergestellten Presslinge bestimmt. Hierfür wurden die Abmessungen auf  $\pm 0.01$  mm und die Masse auf  $\pm 0.01$  g bestimmt. Die theoretische Dichte der Substanzen, welche in Tabelle 33 und Tabelle 34 aufgelistet ist, wurde über die Dichte der einzelnen Substanzen und ihren Massenanteil berechnet. Um ein Verrutschen der Probe bei der Messung zu verhindern, wurden die Presslinge auf eine 100x100x6 mm große Stahlplatte geklebt.

## 5.2 Messapparatur

Vermessen wurden die Proben mit einem Radiometer von Laserprobe Inc. (RM-6600), an dem zwei pyroelektrische Detektorköpfe (RkP-575) angeschlossen waren. Ein Detektorkopf wurde ausgestattet mit einem Bandpassfilter welcher für Strahlung des  $\alpha$ -Bereichs (2-3  $\mu\text{m}$ ) durchlässig ist und der Zweite erhielt einen Bandpassfilter für den  $\beta$ -Bereich (3-5  $\mu\text{m}$ ). Das Radiometer wurde kalibriert mit einem Schwarzstrahler bei 1273 K mit 6 unterschiedlichen Blenden um die Linearität zu überprüfen.

Die Proben wurden in einem Abstand von  $1.50 \pm 0.01$  m ausgerichtet auf die Detektorköpfe positioniert. Die Höhe der Probe sollte in etwa die Höhe des Strahleneingangs des Detektors besitzen. Die Aufnahmezeit betrug 3 Hz.

Zur Messung eines Pellets wurde das Radiometer gestartet und das Pellet mittels einer Wunderkerze gezündet. Die Wunderkerze hat nur geringen Einfluss auf die Intensität im untersuchten Messbereich und kann somit vernachlässigt werden. Das Radiometer zeichnet die Strahlungsintensität beider Detektoren unabhängig als xy-Datei vom Start bis zum Ablauf von 90 s auf. In der Regel sollte in dieser Zeit das gesamte Pellet verbrannt sein.

### 5.3 Ergebnisse der radiometrischen Messungen

Die Ergebnisse der radiometrischen Untersuchungen der Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolate und Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolate sind aufgelistet in Tabelle 35 und die Ergebnisse der Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolate) sind aufgelistet in Tabelle 36.

Für Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat und Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat konnte eine Leistungssteigerung gegenüber den MTV-Flares festgestellt werden. Für Fluorbilanzen von -360 % konnte die Summe der Intensitäten im  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bereich für Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat um 133 % und beim Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat um 126 % gesteigert werden. Neben der absoluten Intensität konnte auch das Verhältnis  $\theta$ , im Fall vom Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat auf einen Wert von 1.15 optimiert werden. Der als Referenz gemessene MTV-Täuschkörper kam auf ein  $\theta$  von 1.32, welches im üblichen Bereich für diese Flares liegt (1.3-1.4). Ein Wert von ca. 0.7, welcher für Flugzeuge üblich ist, konnte nicht erreicht werden.

Trotz einer Leistungssteigerung der beschriebenen Mischungen ist im Fall vom Ammoniumsalz keine Anwendung in der beschriebenen Zusammensetzung möglich. Ursache ist, dass der gefertigte Pressling nach dem Pressen seine Form nicht beibehält. Der Pressling zerfällt bereits bei leichter äußerer mechanischer Einwirkung. Die fertigen Mischungen der Ammoniumsalze sind zudem hygroskopisch, sodass eine Lagerung zwischen dem Pressen und den Abbrandversuchen in Exikatoreen nötig war. Die Mischungen mit dem Guanidiniumsalzen sind weniger hygroskopisch, aber sind bei der Verarbeitung nur schwer zu mischen und die Presslinge zudem nicht sehr formstabil. Auch ist die Leistungssteigerung nicht so groß wie bei den pyrotechnischen Mischungen des Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat.

**Tabelle 35: Übersicht über die Messergebnisse der stickstoffreichen 5-Heptafluorpropyltetrazolate im Vergleich mit einer typischen IR-Täuschkörpermischung auf MTV-Basis als Referenz.**

Name	$I_{\alpha\text{-Bande}}$ [kJ·kg <sup>-1</sup> ·sr <sup>-1</sup> ]	$I_{\beta\text{-Bande}}$ [kJ·kg <sup>-1</sup> ·sr <sup>-1</sup> ]	$I_{\alpha+\beta\text{-Bande}}$ [kJ·kg <sup>-1</sup> ·sr <sup>-1</sup> ]	$\theta_{\omega/\beta}$
AmmHF 0	140	120	260	1.17
AmmHF -120	170	141	311	1.21
AmmHF -240	207	159	366	1.30
AmmHF -360	232	143	375	1.62
GuaHF 0	105	87	192	1.21
GuaHF -120	142	92	234	1.54
GuaHF -240	171	124	295	1.38
GuaHF -360	190	165	355	1.15
MTV	160	121	281	1.32

Die gepressten Täuschkörpermischungen basierend auf den Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolaten) erwiesen sich in der Handhabung überaus schwierig. Die fertigen Presslinge zogen in wenigen Stunden so viel Wasser aus der Luft, sodass die zuvor stabilen Presslinge zerfallen bzw. zerlaufen. Die Lagerung bis zum Abbrand fand auch hier in Exikatoren statt. Auch die Verbrennung der Mischungen war problematisch. Je niedriger der Magnesiumanteil der Proben ist, desto weniger gleichmäßig verbrennen die Presslinge. Zum Teil fand nur durch die Wunderkerzen verursachte oberflächliche Verbrennung statt.

Ursache ist der zu hohe Stickstoffanteil in den wenig Magnesiumüberbilanzierten Mischungen, wodurch die Flamme vom erzeugten Stickstoff wieder ausgeblasen wurde. Durch die schlechte Verbrennung sind viele der in Tabelle 36 aufgelisteten Ergebnisse nicht aussagekräftig. Dieses trifft gerade auf die weniger fluorhaltigen Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolate) zu. Es ist festzustellen, dass ein Stickstoffgehalt größer 10 % zu einer ungleichmäßigen oder gar keiner Verbrennung führt.

Neben den Problemen mit den Eigenschaften der Mischungen ist auch die Ausbeute an Strahlung nur sehr gering. Die beste Mischung der Calciumbistetrazolate liegt mit nur 91 % unter dem Niveau der Referenzprobe (MTV-Täuschkörper). Auch hier kann die zu hohe Gasentwicklung ursächlich sein. Durch das erzeugte Gas wird die Hitze, welche die Strahlungsintensität (schwarzer Strahler) und die Abbrandgeschwindigkeit beeinflusst, vom Täuschkörper weggeführt. Folge ist eine geringere Abbrandrate und eine schlechtere Strahlungsemission. Auch das Verhältnis der Intensitäten im  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bereich ist nicht besser als die üblichen Referenzwerte für kommerziell genutzte IR-Täuschkörper. Der von der Referenz

erzielte Wert weicht jedoch ebenfalls stark von dem üblichen Wert von 1.3-1.4 für  $\theta$  ab. Ursache kann z. B. ein schlecht auf den Täuschkörper ausgerichteter Detektorkopf sein, wodurch evtl. die Strahlung des  $\alpha$ -Bereichs besser und somit auch intensiver auf die Photozelle trifft.

**Tabelle 36: Messergebnisse der radiometrischen Messungen von den Calciumbis-(5-perfluoralkyltetrazolaten) und einer typischen IR-Täuschkörpermischung auf MTV-Basis als Referenz.**

Name	$I_{\alpha}$ -Bande [kJ·kg <sup>-1</sup> ·sr <sup>-1</sup> ]	$I_{\beta}$ -Bande [kJ·kg <sup>-1</sup> ·sr <sup>-1</sup> ]	$I_{\alpha+\beta}$ -Bande [kJ·kg <sup>-1</sup> ·sr <sup>-1</sup> ]	$\theta_{\alpha/\beta}$
Ca(TF) <sub>2</sub> 0	8	23	31	0.34
Ca(TF) <sub>2</sub> -120	67	54	121	1.24
Ca(TF) <sub>2</sub> -240	5	27	32	0.19
Ca(TF) <sub>2</sub> -360	93	68	171	1.36
Ca(PF) <sub>2</sub> 0	47	39	86	1.21
Ca(PF) <sub>2</sub> -120	73	59	132	1.24
Ca(PF) <sub>2</sub> -240	118	81	199	1.46
Ca(PF) <sub>2</sub> -360	143	81	224	1.77
Ca(HF) <sub>2</sub> 0	84	74	158	1.14
Ca(HF) <sub>2</sub> -120	124	82	206	1.51
Ca(HF) <sub>2</sub> -240	130	88	218	1.48
Ca(HF) <sub>2</sub> -360	148	86	234	1.72
MTV	163	93	256	1.75

Im Vergleich zu den MTV-Flares erzielen die auf Basis von Ammonium- und Guandinium-5-heptafluorpropyltetrazolat hergestellten IR-Täuschkörpermischungen eine Steigerung der Strahlungsintensität und auch ein zum Flugkörper hin optimiertes Verhältnis der Strahlung im  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bereich. In der Anwendung sind die Mischungen in der hier untersuchten Zusammensetzung aufgrund der Hygroskopie und auch der wenig formstabilen Presslinge nur eingeschränkt verwendbar. Die Täuschkörper basierend auf Calciumbistetrazolaten sind in der Strahlungsintensität schwächer als die Referenzproben und sind zusätzlich noch stark hygroskopisch. Hier ist ein Einsatz als IR-Täuschkörper nicht von Vorteil.



# ZUSAMMENFASSUNG

---

Ziel dieser Arbeit war es, neue pyrotechnische Mischungen zu entwickeln, welche bessere Eigenschaften als IR-Täuschkörper besitzen als die zurzeit für die Abwehr von wärmesuchenden Raketen bei Flugzielen eingesetzten MTV-Flares. Diese besitzen bei der Deflagration eine Punktstrahlung, welche die IR-Signatur potentieller Ziele von wärmesuchenden Raketen simuliert und vom eigentlichen Ziel ablenken sollen. Problem jedoch ist, dass die IR-Signatur von den Zielen sehr spezifisch (Verhältnis  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Strahlung) und großflächig abgestrahlt wird.

Durch Austausch vom Teflon in bekannten MTV-Täuschkörpermischungen durch gasbildende fluorhaltige Verbindungen soll die Kernzone der Täuschkörper vergrößert und die abgegebene Strahlung verstärkt werden. Des Weiteren soll hierdurch die strahlende Oberfläche vergrößert werden, was positiven Einfluss auf die Ununterscheidbarkeit zwischen Ziel und Täuschkörper zur Folge hat. Bei den hier vorgestellten Verbindungen und deren pyrotechnischen Mischungen konnte dieser positive Einfluss nachgewiesen werden.

Bei den synthetisierten Verbindungen handelt es sich um stickstoffreiche 5-Perfluoralkyltetrazolate, fluorhaltige monosubstituierte Tetrazole und deren Salze sowie fluorierte 1*H*-(1-Alkyl)1,2,3-Triazole.

Bei den 5-Perfluoralkyltetrazolaten handelt es sich um die Salze vom 5-Trifluormethyltetrazolat, 5-Pentafluorethyltetrazolat und 5-Heptafluorpropyltetrazolat. Als stickstoffreiche Kationen wurden Ammonium- (4-6), Guanidinium- (7-9), Aminoguanidinium- (10-12), Diaminoguanidinium- (13-15), Triaminoguanidinium- (16-18), Melaminium- (19-21) und Hydraziniumionen (22-24) verwendet. Weitere Kationen waren Natrium (1-3), Calcium (25-27) und Barium (28-30).

Zur Synthese der vorgestellten 5-Perfluoralkyltetrazolate wurden in allen Reaktionen die Natrium-5-perfluoralkyltetrazolate als Ausgangsmaterial verwendet. Diese mussten zuvor aus den korrespondierenden Nitrilen mit Natriumazid hergestellt werden. Da zwei der drei

verwendeten Nitrile bei Beginn der Arbeit nicht kommerziell erhältlich waren, mussten alternative Synthesewege gesucht werden. Eine bekannte Reaktion beschreibt die Synthese ausgehend vom Trifluoracetamid mittels einer Pyridin/TFAA-Mischung zum Trifluoracetonitril.<sup>52</sup> Diese Reaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen und auf weitere Amide angewendet.<sup>48</sup> So konnten neben Trifluoracetonitril auch Pentafluorpropionitril sowie Heptafluorbutyronitril in sehr guten Ausbeuten aus günstigen Edukten dargestellt werden.

Für die zweite Substanzklasse, den monosubstituierten Tetrazolen bzw. Tetrazolaten, wurden die literaturbekannten Verbindungen 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol (**31**) und 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol (**32**) dargestellt. Da **32** eine deutlich bessere Ausbeute besitzt, wurden hieraus desweiteren Salze dargestellt. Neben den stickstoffreichen Salzen wie den Ammonium- (**34**), Guanidinium- (**35**), Aminoguanidinium- (**36**), Diaminoguanidinium- (**37**), Triaminoguanidiniumsalzen (**38**) wurden auch die Natrium- (**33**), Magnesium- (**39**), Barium- (**40**) und Lithiumsalze (**41**) dargestellt.

Für die letzte vorgestellte Substanzklasse wurden ausgehend von den korrespondierenden Alkoholen 1H,1H-Trifluorethylazid (**50**), 1H,1H,3H-Tetrafluorpropylazid (**51**), 1H,1H-Pentafluorpropylazid (**52**), 1H,1H-Heptafluorbutylazid (**53**) und 1H,1H,5H-Octafluorpentylazid (**54**) über die Tosylate bzw. Mesylate dargestellt. Durch anschließende Reaktion mit Acetylendicarbonsäure oder Propargylalkohol wurden 1,2,3-Triazole synthetisiert.

Bei den 1,2,3-Triazolen handelt es sich um 1H-(1H,1H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (**55**), 1H-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (**56**), 1H-(1H,1H-Heptafluorbutyl)-1,2,3-triazol-4-yl)-carbonsäure (**57**), 1H-(1H,1H-Octafluorpentyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (**58**), 1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (**62**), 1H-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (**63**), 1H-(1H,1H-Heptafluorbutyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (**64**) und 1H-(1H,1H,5H-Octafluorpentyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (**65**).

Auch einige Komplexe der Triazole wurden dargestellt. Hierbei handelt es sich um Calciumbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) (**59**), Kupferbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat) (**60**) und Natrium-1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat (**61**).

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Zur eindeutigen Zuordnung einiger Signale in verschiedenen <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H sowie <sup>19</sup>F-NMR-Spektren war es notwendig auch zweidimensionale NMR-Spektren aufzunehmen. Es konnten desweiteren die Strukturen zahlreicher Verbindungen mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zu bestimmen. Weiterhin wurden IR- und Ramanspektren sowie Massenspektren gemessen. Von den meisten Verbindungen wurden ebenfalls eine Elementaranalyse sowie eine Thermoanalyse

durchgeführt. Zuletzt wurden die Sensitivitäten gegenüber Schlag, Reibung und elektrostatischer Entladung von vielen Verbindungen bestimmt.

Von den vielversprechendsten Verbindungen wurden weiterhin radiometrische Messungen der pyrotechnischen Mischungen mit Magnesium als Brennstoff und Viton<sup>®</sup> als Binder gemessen. Es handelt sich hier um Substanz **6**, **9** und **25-27**. Die Ergebnisse, gerade von den Versuchen mit **6** und **9**, sind so vielversprechend, dass in Zusammenarbeit mit der Firma Diehl ein Patent angemeldet wurde.<sup>186</sup>

Für **6** und **9** konnte eine Leistungssteigerung gegenüber den MTV-Flares festgestellt werden. Für Fluorbilanzen von -360 % konnte die Summe der Intensitäten im  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bereich für Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat um 133 % und beim Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat um 126 % gesteigert werden. Desweiteren wurde das Verhältnis von  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Strahlung verbessert. Hierdurch passt sich das emittierte Spektrum der Täuschkörper der komplexen Strahlung von zum Beispiel Flugzeugen besser an. Eine verbesserte Schutzwirkung für die potentiellen Ziele ist die Folge.

In Zukunft sollte das Augenmerk weiter auf die Erprobung der synthetisierten Verbindungen in pyrotechnischen Sätzen gelegt werden. Hier könnten sich noch bessere Strahlenquellen für IR-Täuschkörper herauskristallisieren. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Strahlenquelle ist die Zumischung von stickstoffreichen Verbindungen wie zum Beispiel 5-Aminotetrazol zu den gängigen MTV-Mischungen.



# EXPERIMENTELLER TEIL

---

## 6 ANALYTIK

### *Elementaranalytik*

Der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt wurde im Mikroanalytischen Labor des Departments Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durch Verbrennungsanalyse auf einem vollautomatischen Elementanalysator Elementar Vario El bestimmt.

### *Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)*

DSC Thermogramme wurden auf einem Kalorimeter Linseis DSC-PT 10 aufgenommen. Von der Probesubstanz wurden ca. 2 mg in einen Aluminiumtiegel eingepresst. Als Referenz diente ein leerer, geschlossener Aluminiumtiegel. Der Messbereich umfasst 25 bis 400 °C.

### *Massenspektrometrie*

Die Massenspektren wurden auf einem Massenspektrometer Joel MStation JMS 700 Spektrometer mit den Ionisationsmethoden Elektronenstoßionisation (EI, DEI) und chemische Ionisation (CI, DCI) aufgenommen.

### *NMR-Spektroskopie*

Zur Charakterisierung von Substanzen wurden NMR-Spektren auf den Geräten JEOL Eclipse 400 Spektrometer, das bei einer Magnetfeldstärke von 9.39916 T arbeitet ( $^1\text{H}$ : 400.2 MHz,  $^{13}\text{C}$ :

100.6 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 376.5 MHz,  $^{14}\text{N}$ : 28.9 MHz,  $^{15}\text{N}$ : 40.6 MHz), JEOL Eclipse 400 Spektrometer, das bei einer Magnetfeldstärke von 9.38947 T arbeitet ( $^1\text{H}$ : 399.8 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.5 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 376.2 MHz,  $^{14}\text{N}$ : 28.9 MHz,  $^{15}\text{N}$ : 40.5 MHz) und JEOL Eclipse 270, das bei einer Magnetfeldstärke von 6.345 T misst ( $^1\text{H}$ : 270.2 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 67.9 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 254.2 MHz) aufgenommen. Nach der üblichen Konvention sind die chemischen Verschiebungen als  $\delta$ -Werte in ppm angegeben. Die Referenzierung erfolgte zu den externen Standards TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{MeNO}_2$  ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) und  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ). Zur Beschreibung der Spektren und der darin auftretenden Signalmultiplizitäten wurden die üblichen Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), br (breites Signal).

### ***Infrarot- und Ramanspektroskopie***

Die IR-Spektren der festen Proben wurden als Kaliumbromid Pressling mit einem Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System aufgenommen. Zur Aufnahme der Ramanspektren wurde ein Perkin Elmer Spectrum 2000 FT-Raman Spektrometer ausgestattet mit einem Nd-YAG-Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) verwendet.

### ***Röntgenstrukturanalyse***

Sämtliche Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Oxford Xcalibur Diffraktometer aufgenommen. Dieses Gerät besteht aus einer Kappa Vierkreisdiffraktometer Grundeinheit, einem Saphir CCD-Detektor und verwendet eine Kupfer- sowie Molybdän-Röntgenröhre. Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen (Messstrategien und -bedingungen, Datenreduktion, usw.) finden sich im Anhang.

## 7 SYNTHESE VON 5-PERFLUORALKYLTETRAZOLATEN

### 7.1 Synthese von Natrium-5-perfluoralkyltetrazolaten ausgehend von den korrespondierende Amiden

Das Perfluoralkylamid (0.05 mol) wird in einem 100 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter vorgelegt und in 26 mL trockenem Pyridin gelöst. Im Tropftrichter wird eine Mischung aus 8.5 mL Pyridin und Trifluoressigsäureanhydrid (7.00 mL, 0.05 mol) vorbereitet, wobei während des Mischvorgangs die Reaktionslösung gekühlt wird. Der Dreihalsrundkolben wird mit einem Gaseingang und Gasausgang ausgestattet, wobei der Ausgang mit einer Kühlfalle (-196 °C) verbunden wird. Unter leichtem N<sub>2</sub>-Strom wird die Pyridin/Trifluoressigsäureanhydrid Mischung langsam zum vorgelegten Amid zugetropft (1 Tr./4-5 sec.). Wenn in der vereinigten Reaktionsmischung keine Gasblasen mehr zu erkennen sind wird für etwa 5 Minuten der Gasstrom erhöht. Anschließend wird die Kühlfalle separiert und bei -196 °C evakuiert. Ein trockener 1000 mL Rundkolben wird mit Natriumazid (3.575 g, 0.055 mol) sowie 75 mL trockenem Acetonitril gefüllt. Das gebildete Nitril aus der Kühlfalle wird in den Reaktionskolben überkondensiert und der Kolben anschließend verschlossen. Die Reaktionslösung wird langsam aufgetaut und bei RT für 48 Stunden gerührt. Nicht reagiertes NaN<sub>3</sub> wird abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen, das Lösungsmittel entfernt und der entstehende weiße Feststoff unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 8.00 g (0.05 mol, 98 %) farbloser, kristalliner Feststoff.

#### *Natrium-5-trifluormethyltetrazolat (1)*

**<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  123.8(q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 267.5 Hz, CF<sub>3</sub>), 154.0 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 33.8 Hz, C<sub>Ring</sub>).  
**<sup>14</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  14 (N<sub>2</sub>Ring), -60 (N<sub>1</sub>Ring). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  13.6 (N<sub>2</sub>Ring), -60.0 (N<sub>1</sub>Ring). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -59.74 (s, 3F, CF<sub>3</sub>). **IR (KBr)**:  $\nu$  = 3418 (s), 1642 (m), 1508 (s), 1417 (w), 1234 (vs), 1171 (vs), 1141 (vs), 1042 (s), 973 (w), 775 (w), 750 (m), 582 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW)**:  $\nu$  = 1516 (70), 1245 (13), 1177 (55), 1159 (31), 1054 (81), 996 (26), 754 (90), 422 (28), 394 (67), 171 (100) cm<sup>-1</sup>. **EA**: NaC<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>·0.33 H<sub>2</sub>O (195.98 g/mol): C 14.77 (calc. 14.47), H 0.48 (0.40), N 34.34 (34.33). **Massenspektrometrie**: FAB<sup>-</sup> (C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), *m/z*: 137.1 [M]<sup>-</sup> (100). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: -, dehydr. p.: 169 °C, d.p.: 310 °C. **Sensitivitätsdaten**: Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

**Natrium-5-pentafluorethyltetrazolat (2)**

**<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  112.3 (tq,  $^1J_{CF} = 248.2$  Hz,  $^2J_{CF} = 38.9$  Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 120 (qt,  $^1J_{CF} = 285.4$  Hz,  $^2J_{CF} = 37.9$  Hz, CF<sub>3</sub>), 152.8 (t,  $^2J_{CF} = 25.2$  Hz, C<sub>Ring</sub>). **<sup>14</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  14 (N<sub>2Ring</sub>), -57 (N<sub>1Ring</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  14.0 (N<sub>2Ring</sub>), -57.9 (N<sub>1Ring</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -83.77 (t, 3F,  $^3J_{FF} = 3.0$  Hz, CF<sub>3</sub>), -110.32 (q, 2F,  $^3J_{FF} = 3.0$  Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **Massenspektrometrie:** FAB<sup>-</sup> (C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>N<sub>4</sub><sup>-</sup>), *m/z*: 187.1 [M]<sup>-</sup> (100). **IR (KBr):**  $\nu = 3423$  (s), 1639 (w), 1486 (w), 1416 (w), 1342 (s), 1342 (s), 1210 (vs), 1159 (vs), 1086 (m), 1067 (m), 1040 (w), 975 (vs), 750 (m), 636 (w), 544 (w), 499 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW):**  $\nu = 2943$  (14), 1490 (75), 1344 (24), 1222 (24), 1169 (19), 1150 (27), 1092 (14), 1070 (42), 1040 (8), 986 (21), 919 (7), 770 (16), 752 (100), 640 (19), 601 (18), 546 (21), 399 (31), 379 (33), 358 (42), 343 (52), 266 (33), 189 (24), 153 (20) cm<sup>-1</sup>. **EA:** NaC<sub>3</sub>F<sub>5</sub>N<sub>4</sub>·0.5 H<sub>2</sub>O (219.05 g/mol): C 16.85 (calc. 16.45), H 0.84 (0.46), N 25.76 (25.58). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: -, dehydr.p.: 186 °C, d.p.: 265 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

**Natrium-5-heptafluorpropyltetrazolat (3)**

**<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  109.1 (tsex,  $^1J_{CF} = 264.6$  Hz,  $^2J_{CF} = 37.4$  Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 114 (tt,  $^1J_{CF} = 250.7$  Hz,  $^2J_{CF} = 30.9$  Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 118.3 (qt,  $^1J_{CF} = 287.5$  Hz,  $^2J_{CF} = 34.5$  Hz, CF<sub>3</sub>), 152.8 (t,  $^2J_{CF} = 25.4$  Hz, C<sub>Ring</sub>). **<sup>14</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  15 (N<sub>2Ring</sub>), -57 (N<sub>1Ring</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  14.3 (N<sub>2Ring</sub>), -57.3 (N<sub>1Ring</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -80.62 (tt, 3F,  $^2J_{FF} = 9.2$  Hz,  $^3J_{FF} = 0.9$  Hz, CF<sub>3</sub>), -109.06 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -127.23 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **Massenspektrometrie:** FAB<sup>-</sup> (C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N<sub>4</sub><sup>-</sup>), *m/z*: 237.0 [M]<sup>-</sup> (100). **IR (KBr):**  $\nu = 3421$  (m), 1642 (w), 1485 (w), 1418 (w), 1382 (w), 1345 (m), 1286 (m), 1232 (vs), 1194 (s), 1185 (s), 1158 (m), 1121 (s), 1051 (w), 1030 (w), 935 (m), 891 (vs), 765 (w), 741 (s), 675 (w), 600 (w), 563 (w), 535 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW):**  $\nu = 1485$  (74), 1348 (16), 1284 (28), 1211 (31), 1154 (47), 1089 (14), 1053 (42), 894 (29), 766 (20), 743 (100), 677 (34), 604 (23), 537 (15), 399 (34), 379 (34), 348 (46), 310 (71), 287 (39), 205 (18), 178 (21), 92 (12) cm<sup>-1</sup>. **EA:** NaC<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N<sub>4</sub>·0.5 H<sub>2</sub>O (296.05 g/mol): C 17.71 (calc. 17.86), H 0.70 (0.37), N 21.20 (20.82). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: -, dehydr. p.: 144 °C, d.p.: 254 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

## 7.2 Synthese von Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate

### 7.2.1 Synthese über 5-Perfluoralkyltetrazole mit Ammoniaklösung

5 mmol Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat werden mit 5 mL einer 1 molaren HCl Maßlösung in Wasser versetzt und dreimal mit je 10 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit 5 mL Wasser gewaschen und mit 2.5 mL einer 2M wässrigen Ammoniaklösung versetzt. Das gebildete Ammonium-5-perfluoralkyltetrazolate wird durch Entfernen des Lösungsmittel isoliert.

### 7.2.2 Synthese über Silber 5-perfluoralkyltetrazolate mit Ammoniumchlorid

Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat (0.031 mol) wird in 200 mL Wasser gelöst und eine Silbernitratlösung (5.61 g, 0.033 mol in 50 mL Wasser) hinzugegeben. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Die Suspension wird für 15 Minuten unter Lichtausschluss gerührt und anschließend abfiltriert. Der Feststoff wird in 200 mL Methanol/Wasser 60:40 suspendiert und Ammoniumchlorid (1.50 g, 0.029 mol) zugegeben. Die Konsistenz des Niederschlags wird sofort grob. Nach 3 Stunden Rühren wird die Reaktionsmischung filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel entfernt. Der verbleibene Feststoff wird aus Isopropanol umkristallisiert, das Produkt mit Diethylether gewaschen und bei 50°C im Trockenschrank getrocknet. Ausbeute: 4.34 g (0.028 mol, 97 %) farbloser, kristalliner Feststoff.

#### *Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat (4)*

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  7.17 (t, 4H,  $^1J_{HN} = 49.9$  Hz, NH<sub>4</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  123.2 (q,  $^1J_{CF} 268.1$  Hz, CF<sub>3</sub>), 154.4 (q,  $^2J_{CF} 34.8$  Hz, CCF<sub>3</sub>). **<sup>14</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  12 ( $\Delta_{1/2} \approx 419$  Hz, N<sub>2Ring</sub>), -61 ( $\Delta_{1/2} \approx 366$  Hz, N<sub>1Ring</sub>), -358 (NH<sub>4</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  10.8 ppm (N<sub>2Ring</sub>), -61.7 (N<sub>1Ring</sub>), -358.5 (NH<sub>4</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, *d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -59.92 (s, 3F, CF<sub>3</sub>). **IR (KBr):**  $\nu = 3179$  (m), 3012 (s), 2864 (s), 2227 (w), 2101 (w), 1977 (w), 1841 (w), 1716 (m), 1508 (s), 1484 (m), 1459 (s), 1428 (w), 1417 (w), 1331 (w), 1235 (s), 1226 (s), 1173 (vs), 1155 (vs), 1092 (w), 1046 (vs), 1031 (w), 774 (m), 749 (s), 581 (m), 566 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW):**  $\nu = 1692$  (8), 1509 (59), 1422 (11), 1234 (13), 1168 (46), 1155 (34), 1132 (19), 1086 (14), 1044 (45), 775 (11), 751 (100), 629 (8), 579 (10), 567 (12), 538 (8), 450 (11), 416 (21), 392 (69), 320 (14), 271 (13), 208 (24), 178 (42), 104 (6), 93 (6) cm<sup>-1</sup>. **EA:** C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (155.08 g/mol): C 15.40 (calc.

15.49), H 2.93 (2.60), N 45.08 (45.16). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 173 °C, dehydr. p.: -, d.p.: 217 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 108 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

#### *Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat (5)*

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 7.26 (t, 4H, <sup>1</sup>J<sub>HN</sub> = 46.9 Hz, NH<sub>4</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 112.1 (tq, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 248.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 38.9 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 119.4 (qt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 285.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 37.9 Hz, CF<sub>3</sub>), 152.7 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 25.4 Hz, C<sub>Ring</sub>). **<sup>14</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 14 (Δ<sub>1/2</sub> ≈ 687 Hz, N<sub>2Ring</sub>), -58 (Δ<sub>1/2</sub> ≈ 771 Hz, N<sub>1Ring</sub>), -359 (NH<sub>4</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 13.6 (N<sub>2Ring</sub>), -58.5 (N<sub>1Ring</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -83.88 (m, 3F, CF<sub>3</sub>), -110.58 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **IR (KBr):** ν = 3386 (w), 3207 (w), 3158 (w), 3060 (s), 2897 (s), 2164 (w), 1914 (w), 1718 (w), 1621 (w), 1485 (m), 1415 (m), 1341 (m), 1314 (w), 1229 (w), 1206 (vs), 1157 (vs), 1096 (m), 1070 (s), 1047 (m), 978 (vs), 770 (w), 748 (m), 633 (w), 545 (w), 502 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW):** ν = 1714 (28), 1490 (92), 1416 (28), 1341 (38), 1215 (50), 1163 (63), 1096 (34), 1073 (76), 975 (39), 769 (38), 750 (100), 635 (41), 601 (36), 547 (38), 393 (43), 376 (50), 359 (66), 343 (60), 264 (56), 197 (43) cm<sup>-1</sup>. **EA:** C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>N<sub>5</sub> (205.09 g/mol): C 17.55 (calc. 17.57), H 2.07 (1.97), N 34.15 (34.15). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 165 °C, dehydr.p.: -, d.p.: 249 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

#### *Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat (6)*

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 7.20 (t, 4H, NH<sub>4</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 109.1 (tsex, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 287.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 37.4 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 114.2 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 250.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.2 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 118.3 (qt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 287.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 37.4 Hz, CF<sub>3</sub>), 152.7 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 25.2 Hz, C<sub>Ring</sub>). **<sup>14</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 16 (Δ<sub>1/2</sub> ≈ 1016 Hz, N<sub>2Ring</sub>), -58 (N<sub>1Ring</sub>), -359 (NH<sub>4</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 14.2 (N<sub>2Ring</sub>), -57.7 (N<sub>1Ring</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -80.35 (m, 3F, CF<sub>3</sub>), -108.96 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -127.11 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **IR (KBr):** ν = 3430 (w), 3186 (w), 3055 (m), 2885 (m), 2347 (w), 2137 (w), 1972 (w), 1889 (w), 1728 (w), 1703 (w), 2632 (w), 1474 (m), 1413 (w), 1345 (m), 1285 (w), 1233 (vs), 1194 (w), 1159 (w), 1120 (s), 1053 (w), 1030 (w), 934 (w), 888 (s), 675 (w), 599 (w), 536 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW):** ν = 1695 (16), 1484 (79), 1413 (19), 1344 (25), 1282 (35), 1208 (37), 1157 (69), 1092 (31), 1055 (46), 891 (32), 812 (16), 742 (100), 676 (46), 656 (21), 601 (40), 545 (25), 448 (30), 398 (54), 378 (48), 147 (66), 339 (60), 307 (85), 286 (55), 197 (44), 94 (35) cm<sup>-1</sup>. **EA:** C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N<sub>5</sub> (255.10 g/mol): C 18.66 (calc. 18.83), H 1.72 (1.58), N 27.17 (27.45). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 174 °C, dehydr. p.: -, d.p.: 241 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 192 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

### 7.3 Synthese von Guanidinium-5-perfluoralkyltetrazolate

#### 7.3.1 Synthese über das Tetrazol mit Guanidin Carbonat

Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat (10 mmol) wird mit 10 mL einer 1 molaren wässrigen HCl Lösung versetzt und die sich bildende organische Phase im Scheidetrichter abgelassen. Die wässrige Phase wird 3x mit je 10 mL Diethylether ausgeschüttelt und die organischen Phasen vereinigt. Diese wird mit 30 mL Ethanol und 10 mL Wasser gemischt und (6 mmol) Guanidin Carbonat als Feststoff zugegeben. Nach 12 Stunden unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand in 20 mL Acetonitril aufgenommen. Nicht reagiertes in Acetonitril unlösliches Guanidin Carbonat wird abfiltriert und das gelöste Produkt durch Entfernen des Lösungsmittel unter reduziertem Druck isoliert.

#### 7.3.2 Synthese über Silbertetrazolate mit Guanidin Hydrochlorid

Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat (10 mmol) wird in 30 mL Wasser gelöst und mit Silbernitrat (1.7 g, 11 mmol) in 30 mL versetzt. Das Silbertetrazolat fällt unmittelbar nach Zugabe als farbloser Feststoff aus. Nach 15 min Rühren wird der Feststoff abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Das Silbertetrazolat wird in 80 mL einer Mischung aus 6 Teilen Wasser und 4 Teilen Methanol suspendiert und mit Guanidin Hydrochlorid (0.86 g, 9 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das gebildete Silberchlorid durch Filtration vom gelösten Produkt getrennt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt wobei das Guanidiniumtetrazolat als farbloser Feststoff im Kolben zurückbleibt.

#### *Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat (7)*

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  7.01 (s, 6H, CNH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  123.1 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 267.5 Hz, CF<sub>3</sub>),  $\delta$  154.0 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 33.8 Hz, C<sub>Ring</sub>),  $\delta$  158.5 (s, C<sub>Gua</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  12.9 (N<sub>2Ring</sub>),  $\delta$  -60.2 (N<sub>1Ring</sub>),  $\delta$  -305.6 (NH<sub>2</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -60.12 (s, 3F, CF<sub>3</sub>). **IR (ATR):**  $\nu$  = 3485 (s), 3417 (vs), 3180 (s), 1650 (vs), 1563 (w), 1505 (s), 1410 (w), 1384 (w), 1260 (w), 1228 (vs), 1160 (vs), 1129 (vs), 1035 (vs), 802 (vw), 775 (vw), 750 (m), 520 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW):**  $\nu$  = 1650 (17), 1563 (25), 1505 (45), 1411 (19), 1227 (18),

1164 (43), 1134 (23), 1071 (23), 1037 (56), 1016 (100), 776 (19), 752 (44), 539 (42), 522 (33), 417 (21), 390 (47), 173 (51), 147 (23)  $\text{cm}^{-1}$ . **Massenspektrometrie:**  $m/z$  (FAB<sup>-</sup>): 137.0 [M<sup>-</sup>], 109.0;  $\text{C}_2\text{F}_3\text{N}_4^-$  (137.0 found 137.0).  $m/z$  (FAB<sup>+</sup>): 60.1 [M<sup>+</sup>], 43.1;  $\text{CN}_3\text{H}_6^+$  (60.1 found 60.1). **EA:**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_7$  (197.12 g/mol): C 18.28 (calc. 18.28), H 3.09 (3.07), N 49.51 (49.74). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 154 °C, d.p.: 260 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 96 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

#### **Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (8)**

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  6.97 (s, 6H,  $-\text{NH}_2$ ). **<sup>13</sup>C-NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  111.7 (tq,  $^1J_{CF} = 249.1$  Hz,  $^2J_{CF} = 39.1$  Hz,  $-\text{CF}_2\text{-CF}_3$ ),  $\delta$  119.4 (qt,  $^1J_{CF} = 285.4$  Hz,  $^2J_{CF} = 38.2$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ),  $\delta$  152.8 (t,  $^2J_{CF} = 25.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ring}}$ ),  $\delta$  158.6 (s,  $\text{C}_{\text{Gua}}$ ). **<sup>15</sup>N-NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  12.2 ( $\text{N}_{2\text{Ring}}$ ),  $\delta$  -59.3 ( $\text{N}_{1\text{Ring}}$ ),  $\delta$  -306.2 ( $\text{NH}_2$ ). **<sup>19</sup>F-NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -83.74 (t, 3F,  $^3J_{FF} = 2.8$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $\delta$  -110.36 (q, 2F,  $^3J_{FF} = 2.8$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ). **IR:**  $\nu = 3484$  (s), 3432 (s), 3180 (s), 1649 (vs), 1563 (w), 1484 (w), 1407 (m), 1384 (w), 1212 (vs), 1195 (s), 1156 (s), 1145 (vs), 1081 (m), 1058 (m), 1032 (w), 978 (vs), 751 (m), 635 (w), 592 (w), 548 (w), 519 (w), 502 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW):**  $\nu = 1647$  (8), 1566 (16), 1485 (43), 1408 (9), 1343 (12), 1197 (18), 1146 (21), 1082 (10), 1059 (37), 1014 (100), 977 (17), 769 (17), 752 (37), 637 (14), 602 (10), 538 (31), 521 (25), 401 (12), 377 (21), 359 (23), 338 (31), 262 (24), 141 (11)  $\text{cm}^{-1}$ . **Massenspektrometrie:**  $m/z$  (FAB<sup>-</sup>): 187.0 [M<sup>-</sup>], 158.9, 131.0, 19.6;  $\text{C}_3\text{F}_5\text{N}_4^-$  (187.0 found 187.0).  $m/z$  (FAB<sup>+</sup>): 60.1 [M<sup>+</sup>], 43.1, 18.3;  $\text{CN}_3\text{H}_6^+$  (60.1 found 60.1). **EA:**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_5\text{N}_7$ : C 19.49 (calc. 19.44), H 2.49 (2.45), N 39.74 (39.67). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 139 °C, d.p.: 245 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 240 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

#### **Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat (9)**

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  7.06 (s, 6H,  $\text{NH}_2$ ). **<sup>13</sup>C-NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  109.0 (tsex,  $^1J_{CF} = 264.7$  Hz,  $^2J_{CF} = 37.0$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ),  $\delta$  114.2 (tt,  $^1J_{CF} = 251.0$  Hz,  $^2J_{CF} = 30.8$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ),  $\delta$  118.2 (qt,  $^1J_{CF} = 287.3$  Hz,  $^2J_{CF} = 34.2$  Hz,  $-\text{CF}_3$ ),  $\delta$  152.8 (t,  $^2J_{CF} = 25.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ring}}$ ),  $\delta$  158.6 (s,  $\text{C}_{\text{Gua}}$ ). **<sup>15</sup>N-NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  12.5 ( $\text{N}_{2\text{Ring}}$ ),  $\delta$  -58.7 ( $\text{N}_{1\text{Ring}}$ ),  $\delta$  -306.3 ( $\text{NH}_2$ ). **<sup>19</sup>F-NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -80.56 (t, 3F,  $^2J_{FF} = 9.5$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $\delta$  -109.23 (m, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ),  $\delta$  -127.23 (m, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ). **IR:**  $\nu = 3434$  (s), 3267 (m), 3188 (m), 1660 (vs), 1568 (w), 1478 (w), 1405 (m), 1384 (w), 1355 (m), 1347 (m), 1276 (m), 1220 (vs), 1200 (m), 1180 (s), 1155 (s), 1120 (s), 1103 (m), 1068 (w), 1041 (w), 1026 (s), 935 (s), 891 (s), 767 (w), 751 (w), 741 (m), 675 (w), 653 (w), 634 (w), 528 (w), 518 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW):**  $\nu = 1653$  (16), 1562 (27), 1477 (44), 1405 (14), 1354 (16), 1278 (20), 1201 (21), 1149 (32), 1104 (18), 1069 (20), 1042 (39), 1015 (100), 939 (15), 892 (17), 765 (17), 752 (37), 742 (33), 676 (21), 655 (19),

591 (18), 535 (48), 520 (39), 450 (16), 396 (22), 381 (24), 342 (28), 313 (40), 289 (22), 257 (17), 208 (17), 167 (16)  $\text{cm}^{-1}$ . **Massenspektrometrie:**  $m/z$  (FAB<sup>-</sup>): 236.9 [M<sup>-</sup>], 208.9, 181.0, 161.9, 91.0, 89.2, 19.6;  $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}_4^-$  (237.0 found 236.9).  $m/z$  (FAB<sup>+</sup>): 60.1 [M<sup>+</sup>], 43.1, 18.3;  $\text{CN}_3\text{H}_6^+$  (60.1 found 60.1). **EA:**  $\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_7\text{N}_7$  (297.14 g/mol): C 20.13 (calc. 20.21), H 2.16 (2.04), N 32.87 (33.00). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p., 142 °C; d.p., 225 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 240 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

## 7.4 Synthese von Aminoguanidiniumtetrazolaten

### 7.4.1 Synthese über das Tetrazol mit Aminoguanidinium Hydrogencarbonat

Das Natriumsalz des Tetrazols (0.062 mol) wird in 50 mL Wasser gelöst und im Scheidetrichter mit 12.1 M Salzsäure (5 mL, 0.062 mol) versetzt. Es bilden sich zwei Phasen. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 20 mL Diethylether ausgeschüttelt und die Etherphasen mit der Produktphase vereinigt. Die gesammelten organischen Phasen werden mit 20 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend mit je 10 mL Ethanol und Wasser versetzt. Unter Rühren wird langsam Aminoguanidinium Hydrogencarbonat (8.6 g, 0.063 mol) zugegeben und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Entfernung des überschüssigen Aminoguanidinium Hydrogencarbonat wird das getrocknete Gemisch in Acetonitril aufgenommen und das unlösliche Edukt abfiltriert. Durch anschließendes Entfernen des Lösungsmittels bleibt das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff im Kolben zurück.

### 7.4.2 Synthese über Silbertetrazolate mit Aminoguanidin Hydrochlorid

In 50 mL Wasser werden 0.042 mol gelöst und einer Silbernitratlösung (7.47 g, 0.044 mol in 50 mL Wasser) versetzt. Das Silbertetrazolat fällt als weißer Niederschlag aus. Die Suspension wird für 15 Minuten unter Lichtausschluss gerührt und anschließend abfiltriert. Nach waschen mit reichlich Wasser wird der Feststoff in 300 mL Methanol/Wasser 60:40 suspendiert und Aminoguanidin Hydrochlorid (4.2 g, 0.038 mol) zugegeben. Nach 3 Stunden Rühren wird die Reaktionsmischung filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel entfernt. Der verbliebene farblose kristalline Feststoff wird mit Diethylether gewaschen und bei 50°C im Trockenschrank getrocknet.

***Aminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat (10)***

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 4.31 (s, 2H, NHNH<sub>2</sub>), 6.83 (s, 2H, CNH<sub>2</sub><sup>a</sup>), 7.30 (s, 2H, CNH<sub>2</sub><sup>b</sup>), 8.63 (s, 1H, NHNH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 123.1 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 268.3 Hz, CF<sub>3</sub>), 154.1 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 34.6 Hz, CCF<sub>3</sub>), 159.4 (s, CNH). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 15.3 (s, N<sub>2</sub>ring), -58.7 (s, N<sub>1</sub>ring), -284.0 (s, NHNH<sub>2</sub>), -306.7 (s, CN<sup>a</sup>H<sub>2</sub>), -313.8 (s, CN<sup>b</sup>H<sub>2</sub>), -325.6 (s, NHNH<sub>2</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -60.11 (s, 3F, CF<sub>3</sub>). **IR (KBr)**: ν = 3456 (s), 3325 (s), 3207 (s), 3039 (w), 2992 (w), 2902 (w), 1692 (w), 1668 (vs), 1598 (w), 1543 (w), 1507 (s), 1463 (m), 1409 (m), 1386 (w), 1331 (w), 1261 (w), 1232 (s), 1183 (w), 1167 (vs), 1132 (vs), 1078 (w), 1034 (vs), 1013 (w), 801 (w), 774 (w), 748 (m), 692 (w), 562 (w), 503 (m) cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW)**: ν = 3228 (30), 1688 (11), 1660 (21), 1638 (12), 1589 (10), 1547 (24), 1506 (86), 1470 (7), 1409 (13), 1329 (9), 1232 (16), 1196 (22), 1130 (35), 1163 (95), 1077 (23), 1034 (81), 970 (100), 630 (16), 579 (11), 565 (12), 506 (52), 416 (27), 386 (71), 324 (20), 211 (21) cm<sup>-1</sup>. **EA**: C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>N<sub>8</sub> (212.14 g/mol): N 53.12 (calc. 52.82), H 3.59 (3.33), C 16.97 (16.99). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 90 °C, d.p.: 238 °C. **Sensitivitätsdaten**: Reibeempfindlichkeit > 288 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, ESD > 1.1 J, Korngröße 500-1000 µm.

***Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (11)***

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 4.74 (s, 2H, NHNH<sub>2</sub>), 6.84 (s, 2H, CNH<sub>2</sub>), 7.32 (s, 2H, CNH<sub>2</sub>), 8.6 (s, 1H, NHNH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 112.2 (tq, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 248.6 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 38.4 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 119.4 (qt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 285.4 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 38.4 Hz, CF<sub>3</sub>), 152.8 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 24.9 Hz, CCF<sub>2</sub>), 159.4 (s, CNH). **<sup>14</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 13 (N<sub>2</sub>ring), -59 (N<sub>1</sub>ring). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 12.5 (s, N<sub>2</sub>Ring), -58.9 (s, N<sub>1</sub>Ring), -283.9 (s, NHNH<sub>2</sub>), -307.7 (s, CN<sup>a</sup>H<sub>2</sub>), -313.4 (s, CN<sup>b</sup>H<sub>2</sub>), -325.9 (s, NHNH<sub>2</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO) δ = -83.83 (t, 3F, <sup>3</sup>*J*<sub>FF</sub> = 2.9 Hz, CF<sub>3</sub>), -110.48 (q, 2F, <sup>3</sup>*J*<sub>FF</sub> = 2.9 Hz, CF<sub>2</sub>). **IR (KBr)**: ν = 3447 (vs), 3418 (w), 3387 (w), 3306 (w), 3186 (s), 3077 (w), 2893 (m), 2306 (w), 2171 (w), 2111 (w), 2087 (w), 1683 (vs), 1667 (vs), 1598 (m), 1531 (w), 1489 (m), 1458 (m), 1413 (m), 1340 (s), 1227 (w), 1200 (vs), 1160 (vs), 1150 (vs), 1085 (s), 1059 (m), 1036 (m), 969 (vs), 914 (s), 746 (s), 691 (m), 635 (m), 544 (w), 507 (m) cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW)**: ν = 2543 (2), 1655 (4), 1564 (13), 1485 (39), 1408 (4), 1343 (8), 1196 (13), 1146 (18), 1082 (6), 1059 (35), 1014 (100), 977 (12), 881 (2), 769 (13), 752 (33), 637 (10), 602 (6), 538 (29), 521 (22), 400 (8), 377 (17), 359 (19), 338 (27), 262 (20), 141 (7) cm<sup>-1</sup>. **EA**: C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>F<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (262.14 g/mol): N 42.73 (calc. 42.75), H 2.72 (2.69), C 18.45 (18.33). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 91 °C, d.p.: 246 °C. **Sensitivitätsdaten**: Reibeempfindlichkeit > 324 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, ESD > 1.1 J, Korngröße 100-500 µm.

***Aminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat (12)***

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 4.77 (s, 2H, NHNH<sub>2</sub>), 6.86 (s, 2H, CNH<sub>2</sub><sup>a</sup>), 7.28 (s, 2H, CNH<sub>2</sub><sup>b</sup>), 8.64 (s, 1H, NHNH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 109.0 (tsex, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 265.0 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 37.4 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 114.2 (tt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 250.9 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 30.7 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 118.2 (qt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 287.3 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 37.3 Hz, CF<sub>3</sub>), 152.7 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 25.4 Hz, CCF<sub>2</sub>), 159.4 (s, CNH). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 10.7 (s, N<sub>2</sub><sub>ring</sub>), -59.0 (s, N<sub>1</sub><sub>ring</sub>), -284.6 (s, MHNH<sub>2</sub>), -307.9 (s, CN<sup>a</sup>H<sub>2</sub>), -313.9 (s, CN<sup>b</sup>H<sub>2</sub>), -326.4 (s, NHNH<sub>2</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -80.47 (m, 3F, CF<sub>3</sub>), -109.26 (m, 2F, CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>), -127.20 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **IR (KBr):** ν = 3442 (vs), 3265 (s), 3209 (m), 1669 (vs), 1641 (m), 1476 (w), 1408 (w), 1385 (w), 1345 (m), 1282 (w), 1223 (vs), 1204 (s), 1181 (s), 1153 (m), 1118 (s), 1068 (w), 1043 (w), 1029 (w), 1000 (w), 964 (w), 931 (w), 887 (s)=, 803 (w), 763 (w), 741 (m), 675 (w), 600 (w), 579 (w), 541 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW):** ν = 3439 (5), 3251 (29), 2934 (5), 1668 (19), 1642 (16), 1556 (16), 1556 (16), 1475 (74), 1344 (16), 1282 (25), 1222 (33), 1210 (32), 1160 (52), 1137 (23), 1067 (24), 1044 (79), 965 (100), 888 (28), 816 (9), 764 (20), 743 (94), 676 (35), 619 (52), 539 (17), 495 (53), 448 (17), 398 (28), 379 (32), 348 (59), 339 (53), 306 (76), 287 (45), 182 (29), 101 (5), 90 (4) cm<sup>-1</sup>. **EA:** C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>F<sub>7</sub>N<sub>8</sub> (312.15 g/mol): N 35.21 (calc. 35.90), H 2.39 (2.26), C 19.14 (19.24). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 68 °C, d.p.: 238. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, ESD > 0.75 J, Korngröße 100-500 µm.

**7.5 Synthese von Diaminoguanidiniumtetrazolaten**

Zu einer Lösung der Natriumtetrazolate (0.01 mol) in 30 mL Wasser werden 2.04 g (0.012 mol) Silbernitrat in 30 mL Wasser zugegeben. Das ausfallende Silbertetrazolat wird nach 15 Rühren abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Das Tetrazolat wird in einer Mischung aus Wasser und Ethanol (60/40) aufgenommen und mit 1.13 g (0.009 mol) Diaminoguanidin Hydrochlorid versetzt. Ausgefallenes Silberchlorid wird nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht abfiltriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt ist ein farbloser kristalliner Feststoff.

***Diaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat (13)***

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 4.57 (s, 4H, NHNH<sub>2</sub>), 7.15 (s, 2H, CNH<sub>2</sub>), 8.58 (s, 2H, NHNH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 122.9 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 268.4 Hz, CF<sub>3</sub>), 153.9 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 34.5 Hz, CCF<sub>3</sub>), 160.3 (s, CNH). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 12.5 (s, N<sub>2</sub><sub>ring</sub>), -60.5 (s, N<sub>1</sub><sub>ring</sub>), -287.9 (s, MHNH<sub>2</sub>), -312.4 (s, CNH<sub>2</sub>), -327.8 (s, NHNH<sub>2</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -60.28 (s, 3F, CF<sub>3</sub>). **IR (KBr):**

$\nu = 3382$  (m), 3309 (s), 3171 (s), 2987 (m), 1679 (vs) 1557 (w), 1504 (m), 1407 (w), 1232 (m), 1193 (w), 1158 (s), 1125 (vs), 1080 (w), 1035 (m), 1005 (m), 955 (w), 917 (m), 770 (w), 747 (m), 673 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW):**  $\nu = 3383$  (18), 3309 (53), 3245 (25), 3222 (24), 3185 (23), 2986 (40), 1688 (19), 1640 (15), 1633 (15), 1546 (14), 1509 (55), 1346 (16), 1234 (12), 1178 (45), 1146 (23), 1134 (22), 1081 (18), 1043 (100), 979 (59), 926 (18), 772 (11), 751 (72), 577 (13), 519 (69), 418 (22), 390 (53), 372 (18), 339 (14), 268 (15), 210 (21), 172 (47), 153 (26)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA:**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_9$  (227.15 g/mol): N 55.71 (calc. 55.50), C 16.00 (15.86), H 3.56 (3.55). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 91 °C, d.p.: 226 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 80 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, Korngröße 500-1000  $\mu\text{m}$ .

#### ***Diaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (14)***

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  4.56 (s, 4H,  $\text{NHNH}_2$ ), 7.16 (s, 2H,  $\text{CNH}_2$ ), 8.57 (s, 2H,  $\text{NHNH}_2$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  112.2 (tq,  $^1J_{\text{CF}} = 248.5$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 39.1$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), 119.4 (qt,  $^1J_{\text{CF}} = 285.6$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 37.9$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 152.7 (t,  $^2J_{\text{CF}} = 25.2$  Hz,  $\text{CCF}_2$ ), 160.3 (s, CNH).  **$^{15}\text{N-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  14.3 (s,  $\text{N}_{2\text{ring}}$ ), -58.0 (s,  $\text{N}_{1\text{ring}}$ ), -288.0 (s,  $\text{NHNH}_2$ ), -312.3 (s,  $\text{CNH}_2$ ), -327.7 (s,  $\text{NHNH}_2$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -83.82 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 2.9$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), -110.42 (q, 2F,  $^3J_{\text{FF}} = 2.9$  Hz,  $\text{CF}_2$ ). **IR (KBr):**  $\nu = 3434$  (s), 3382 (s), 3322 (vs), 3221 (vs), 3030 (s), 2990 (s), 2816 (m), 2543 (w), 2195 (w), 2118 (w), 2087 (w), 1689 (vs), 1645 (s), 1602 (m), 1547 (m), 1483 (m), 1409 (m), 1342 (s), 1303 (m), 1233 (vs), 1206 (vs), 1164 (vs), 1144 (s), 1130 (s), 1086 (s), 1061 (m), 1036 (m), 1000 (m), 973 (vs), 913 (s), 750 (s), 677 (m), 639 (m), 563 (m), 545 (m), 514 (m), 497 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW):**  $\nu = 3303$  (19), 3229 (20), 3203 (21), 1684 (18), 1633 (14), 1533 (14), 1482 (63), 1341 (23), 1205 (34), 1166 (43), 1141 (35), 1061 (61), 982 (56), 986 (39), 918 (14), 767 (17), 752 (100), 641 (17), 600 (13), 546 (19), 518 (71), 436 (15), 399 (28), 377 (33), 358 (33), 337 (60), 266 (33), 233 (17), 215 (19)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA:**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{F}_5\text{N}_9$  (277.16 g/mol): N 45.71 (calc. 45.48), C 17.44 (17.33), H 3.09 (2.91). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 65 °C, d.p.: 228 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 216 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, Korngröße 100-500  $\mu\text{m}$ .

#### ***Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat (15)***

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  4.59 (s, 4H,  $\text{NHNH}_2$ ), 7.15 (s, 2H,  $\text{CNH}_2$ ), 8.57 (s, 2H,  $\text{NHNH}_2$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  109.1 (tsex,  $^1J_{\text{CF}} = 264.8$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 37.1$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), 114.1 (tt,  $^1J_{\text{CF}} = 248.0$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 32.6$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), 118.2 (qt,  $^1J_{\text{CF}} = 287.4$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 34.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 152.8 (t,  $^1J_{\text{CF}} = 24.9$  Hz,  $\text{CCF}_2$ ), 160.3 (s, CNH).  **$^{15}\text{N-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  14.6 (s,  $\text{N}_{2\text{ring}}$ ), -57.4 (s,  $\text{N}_{1\text{ring}}$ ), -288.0 (s,  $\text{NHNH}_2$ ), -312.3 (s,  $\text{CNH}_2$ ), -327.8 (s,  $\text{NHNH}_2$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -80.48 (m, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -109.07 (m, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), -127.17 (m, 2F,

$CF_2CF_3$ ). **IR (KBr):**  $\nu = 3422$  (s), 3380 (m), 3365 (m), 3313 (m), 3261 (s), 3073 (w), 2956 (w), 2866 (w), 1682 (vs), 1631 (m), 1579 (w), 1474 (w), 1414 (w), 1383 (w), 1344 (m), 1280 (w), 1228 (vs), 1215 (vs), 1198 (m), 1175 (vs), 1154 (m), 1136 (m), 1117 (s), 1067 (w), 1051 (w), 1030 (w), 954 (m), 882 (s), 796 (w), 761 (w), 740 (m), 675 (m), 653 (w), 598 (w), 538 (m)  $cm^{-1}$ . **Raman (200 mW):**  $\nu = 3364$  (21), 3300 (36), 1681 (27), 1637 (16), 1474 (70), 1380 (17), 1343 (20), 1280 (29), 1198 (40), 1175 (53), 1154 (55), 1143 (48), 1065 (29), 1050 (56), 1032 (30), 924 (85), 884 (35), 762 (34), 741 (100), 673 (40), 655 (40), 600 (32), 545 (62), 400 (35), 378 (51), 348 (58), 338 (53), 305 (96), 286 (48), 265 (51), 199 (28), 184 (32)  $cm^{-1}$ . **EA:**  $C_5H_8F_7N_9$  (327.17 g/mol): N 38.53 (calc. 38.53), C 18.30 (18.36), H 2.49 (2.46). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 74 °C, d.p.: 236 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 252 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, ESD > 0.6 J, Korngröße 100-500  $\mu m$ .

## 7.6 Synthese von Triaminoguanidiniumtetrazolaten

Das jeweilige Natriumtetrazolat (0.025 mol) in 50 mL Wasser wird mit 4.76 g (0.028 mol) Silbernitrat in 30 mL Wasser in einem 100 mL Becherglas vereinigt. Der sich bildende farblose Feststoff wird nach 30 min abfiltriert und mit 200 mL Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in einer Wasser/Ethanol-Mischung (60/40) aufgenommen und mit Triaminoguanidin Hydrochlorid (3.51 g, 0.025 mol) versetzt. Nach 3 Stunden Rühren wird das ausfallende Silberchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Alle Schritte sollten unter Ausschluss von Licht durchgeführt werden. Das Produkt ist ein farbloser kristalliner Feststoff.

### *Triaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat (16)*

**$^1H$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  4.50 (s, 6H,  $NHNH_2$ ), 8.62 (s, 3H,  $NHNH_2$ ).  **$^{13}C$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  123.0 (q,  $^1J_{CF} = 267.4$  Hz,  $CF_3$ ), 154.3 (q,  $^2J_{CF} = 33.5$  Hz,  $CCF_3$ ), 159.6 (s, CNH).  **$^{15}N$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  14.3 (s,  $N_{2,ring}$ ), -59.5 (s,  $N_{1,ring}$ ), -289.1 (s,  $NHNH_2$ ), -329.4 (s,  $NHNH_2$ ).  **$^{19}F$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -60.19 (s, 3F,  $CF_3$ ). **IR (KBr):**  $\nu = 3333$  vs, 3276 vs, 3217 vs, 3176 vs, 3027 m, 1681 vs, 1611 m, 1502 m, 1410 w, 1342 w, 1222 m, 1177 m, 1163 m, 1123 vs, 1027 s, 966 m, 929 m, 772 w, 747 w, 636 w  $cm^{-1}$ . **Raman (200 mW):**  $\nu = 3282$  (25), 3227 (28), 3182 (24), 2986 (21), 1692 (23), 1678 (27), 1665 (23), 1548 (15), 1504 (70), 1410 (22), 1345 (29), 1225 (20), 1198 (17), 1152 (100), 1132 (48), 1069 (23), 1030 (55), 883 (58), 774 (16), 750 (75), 640 (24), 580 (11), 568 (11), 413 (50), 389 (70), 248 (39), 174 (62)  $cm^{-1}$ . **EA:**  $C_3H_9F_3N_{10}$  (242.17 g/mol): N 57.61 (calc. 57.84), C 14.96 (14.88), H 3.53 (3.75). **DSC** (5°C/min,

Stickstoffatmosphäre): m.p.: 95 °C, d.p.: 180 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 144 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

***Triaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (17)***

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 4.52 (s, 6H, *NHNH*<sub>2</sub>), 8.61 (s, 3H, *NHNH*<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 112.2 (tq, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 248.5 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 38.6 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 119.4 (qt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 285.6 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 38.0 Hz, CF<sub>3</sub>), 152.7 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 25.2 Hz, CCF<sub>2</sub>), 159.6 (s, CNH). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 13.5 (s, N<sub>2</sub><sub>ring</sub>), -58.7 (s, N<sub>1</sub><sub>ring</sub>), -289.7 (s, *NHNH*<sub>2</sub>), -330.2 (s, *NHNH*<sub>2</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -83.77 (t, 3F, <sup>3</sup>*J*<sub>FF</sub> = 2.9 Hz, CF<sub>3</sub>), -110.35 (q, 2F, <sup>3</sup>*J*<sub>FF</sub> = 2.9 Hz, CF<sub>2</sub>). **IR (KBr):** ν = 3318 vs, 3210 vs, 1685 s, 1635 m, 1616 m, 1482 w, 1411 w, 1339 m, 1205 s, 1155 s, 1128 m, 1080 w, 1060 w, 1036 w, 972 vs, 953 m, 749 m, 667 w, 638 w, 604 m, 542 w, 497 w cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW):** ν = 3223 (30), 1677 (44), 1484 (79), 1339 (49), 1196 (51), 1156 (70), 1076 (51), 1057 (60), 972 (43), 882 (73), 766 (39), 749 (100), 637 (49), 596 (27), 546 (30), 409 (70) 376 (52), 356 (56), 336 (64), 261 (67), 240 (64) cm<sup>-1</sup>. **EA:** C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>F<sub>5</sub>N<sub>10</sub> (292.17 g/mol): N 47.40 (calc. 47.94), C 16.19 (16.44), H 3.23 (3.10) %. **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 86 °C, d.p.: 229 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 196 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

***Triaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat (18)***

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 4.47 (s, 6H, *NHNH*<sub>2</sub>), 8.58(s, 3H, *NHNH*<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 109.0 (tsex, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 264.5 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 37.4 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 114.2 (tt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 251.1 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 30.7 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 118.2 (qt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 288.5 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 33.6 Hz, CF<sub>3</sub>), 152.7 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 24.9 Hz, CCF<sub>2</sub>), 159.6 (s, CNH). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 14.4 (s, N<sub>2</sub><sub>ring</sub>), -57.5 (s, N<sub>1</sub><sub>ring</sub>), -289.1 (s, *NHNH*<sub>2</sub>), -329.6 (s, *NHNH*<sub>2</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -80.35 (t, 3F, <sup>3</sup>*J*<sub>FF</sub> = 9.0Hz, CF<sub>3</sub>), -108.90 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -127.11 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **IR (KBr):** ν = 3447 vs, 3319 vs, 3215 vs, 2894 w, 1685 vs, 1617 m, 1488 w, 1456 w, 1412 w, 1384 m, 1342 m, 1218 vs, 1197 s, 1159 m, 1149 s, 1118 s, 1085 w, 1060 w, 1026 w, 969 m, 933 m, 914 w, 887 m, 742 m, 677 w, 635 w, 600 w, 543 w, 508 w cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW):** ν = 3308 (48), 3224 (33), 1690 (25), 1678 (32), 1653 (18), 1478 (68), 1348 (29), 1281 (22), 1200 (38), 1149 (75), 1098 (18), 1065 (24), 1045 (56), 887 (100), 764 (29), 751 (46), 741 (81), 676 (32), 635 (40), 602 (32), 540 (22), 411 (64), 379 (44), 347 (58), 305 (72), 287 (50), 259 (47), 203 (32), 172 (36) cm<sup>-1</sup>. **EA:** C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>F<sub>7</sub>N<sub>10</sub> (342.18 g/mol): N 40.56 (calc. 40.93), C 17.61 (17.55), H 2.68 (2.65) %. **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 93 °C, d.p.: 234 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 216 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

## 7.7 Synthese von Melaminium-5-perfluoralkyltetrazolaten

Es werden 5 mmol Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat mit 5 mL einer 1 molaren HCl Maßlösung in Wasser protoniert und dreimal mit je 10 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit 5 mL Wasser gewaschen. Die Etherphasen werden mit 20 mL Ethanol und 10 mL Wasser versetzt und 0.630 g (5 mmol) Melamin als Feststoff zugegeben. Die Mischung wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter reduzierten Druck entfernt. Das Produkt wird in Acetonitril aufgenommen und evtl. nicht reagiertes Melamin abfiltriert. Durch Entfernen des Lösungsmittel wird das Produkt in reiner Form erhalten.

### *Melaminium-5-trifluormethyltetrazolat (19)*

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  7.71 (s,  $\Delta_{1/2}$  9.2 Hz, 6H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  123.1 (q,  $^1J_{CF} = 267.4$  Hz, CF<sub>3</sub>), 154.0 (q,  $^2J_{CF} = 35.3$  Hz, C<sub>Ring</sub>), 160.0 (s, C<sub>Mel</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -59.33 (s, 3F, CF<sub>3</sub>). **IR (KBr)**:  $\nu = 3413$  (vs), 3250 (s), 3113 (s), 2680 (w), 1719 (s), 1688 (vs), 1678 (vs), 1652 (s), 1609 (m), 1507 (s), 1391 (m), 1338 (m), 1241 (m), 1232 (m), 1187 (s), 1169 (s), 1125 (s), 1053 (w), 1036 (w), 982 (w), 785 (m), 752 (m), 719 (w), 687 (w), 661 (w), 581 (m), 567 (w) cm<sup>-1</sup>. **EA**: C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>N<sub>10</sub> (264.17 g/mol): N 54.28 (calc. 53.02), C 23.14 (22.73), H 2.61 (2.67) %. **DSC**: m.p.: 144 °C, d.p.: 268 °C. **Sensitivitätsdaten**: Reibeempfindlichkeit > 324 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, ESD > 0.6 J, Korngröße 500-1000  $\mu$ m.

### *Melaminium-5-pentafluorethyltetrazolat (20)*

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  7.73 (s,  $\Delta_{1/2}$  7.4 Hz, 6H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  112.1 (tq,  $^1J_{CF} = 248.6$  Hz,  $^2J_{CF} = 38.4$  Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 119.4 (qt,  $^1J_{CF} = 285.5$  Hz,  $^2J_{CF} = 38.4$  Hz, CF<sub>3</sub>), 152.7 (t,  $^2J_{CF} = 26.0$  Hz, C<sub>Ring</sub>), 160.0 (s, C<sub>Mel</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  12.6 (s, N<sub>2ring</sub>), -59.0 (s, N<sub>1ring</sub>), -230.0 (s, CNC<sub>Mel</sub>), -291.6 (s, NH<sub>2</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -83.94 (t, 3F,  $^3J_{FF} = 2.9$  Hz, CF<sub>3</sub>), -110.61 (q, 2F,  $^3J_{FF} = 2.9$  Hz, CF<sub>2</sub>). **IR (KBr)**:  $\nu = 3684$  (m), 3313 (vs), 3133 (vs), 1690 (vs), 1672 (vs), 1625 (vs), 1558 (m), 1514 (s), 1481 (s), 1411 (m), 1400 (m), 1370 (m), 1341 (s), 1213 (s), 1188 (s), 1148 (s), 1090 (m), 1070 (m), 1062 (m), 1034 (w), 976 (vs), 851 (w), 782 (m), 750 (m), 681 (m), 635 (m), 574 (m), 544 (w), 500 (w) cm<sup>-1</sup>. **EA**: C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>F<sub>5</sub>N<sub>10</sub> (314.18 g/mol): N 44.39 (calc. 44.58), C 22.73 (22.94), H 2.02 (2.25) %. **DSC**: m.p.: 116 °C,

d.p.: 239 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 252 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, ESD > 0.5 J, Korngröße 500-1000 µm.

### **Melaminium-5-heptafluorpropyltetrazolat (21)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 7.71 (s, Δ<sub>1/2</sub> 8.0 Hz, 6H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 108.6 (tsex, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 265.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 37.4 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 113.5 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 251.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 30.6 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 117.8 (qt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 287.5 Hz, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 34.3 Hz, CF<sub>3</sub>), 152.4 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 26.5 Hz, C<sub>Ring</sub>), 159.6 (s, CMel). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -79.60 (tt, 3F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 9.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 1.0 Hz, CF<sub>3</sub>), -108.39 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -126.34 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **IR (KBr):** ν = 3351 (s), 3179 (s), 2855 (w), 1677 (vs), 1645 (s), 1629 (vs), 1567 (m), 1507 (m), 1479 (m), 1413 (w), 1383 (m), 1347 (s), 1285 (m), 1231 (vs), 1190 (s), 1156 (m), 1123 (s), 1029 (w), 982 (w), 933 (w), 889 (s), 791 (w), 758 (w), 750 (w), 740 (m), 698 (m), 671 (m), 599 (w), 574 (w), 337 (w) cm<sup>-1</sup>. **EA:** C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>F<sub>7</sub>N<sub>10</sub> (364.19 g/mol): N 38.21 (calc. 38.46), C 23.03 (23.09), H 2.38 (1.94) %. **DSC:** m.p.: 101 °C, d.p.: 242 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 288 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, ESD > 0.5 J, Korngröße 500-1000 µm.

## **7.8 Synthese von Hydraziniumtetrazolaten**

### **7.8.1 Synthese über das Tetrazol mit Hydrazin Monohydrat**

800 mg Natriumtetrazolat (5 mmol) werden mit 5 mL einer 1 molaren HCl Maßlösung in Wasser versetzt und dreimal mit je 10 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit 5 mL Wasser gewaschen und mit 0.243 mL Hydrazin Monohydrat (5 mmol) versetzt. Nach dem Entfernen des Lösemittels unter reduziertem Druck kann das Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden. Alle hier vorgestellten Hydraziniumtetrazolate sind stark hygroskopisch und zerfließen an Luft in wenigen Minuten.

### **7.8.2 Synthese über Silbertetrazolate mit Hydrazin Hydrochlorid**

Natriumtetrazolat (5 mmol) wird in 30 mL Wasser gelöst und mit Silbernitrat (1.02 g, 6 mmol) in 30 mL versetzt. Nach 15 min Rühren wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Das Silbertetrazolat wird in 80 mL einer Mischung aus 6 Teilen Wasser und

4 Teilen Methanol suspendiert und mit Hydrazin Hydrochlorid (0.31 g, 4.5 mmol) versetzt. Unter Ausschluss von Licht wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das gebildete Silberchlorid durch Filtration vom gelösten Produkt getrennt. Unter reduziertem Druck kann das Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden.

#### *Hydrazinium-5-trifluormethyltetrazolat (22)*

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  6.66 (s, 5H, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (H<sub>2</sub>O)). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  123.0 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 268.3 Hz), 154.0 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 33.8 Hz, C<sub>Ring</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  10.4 (s, N<sub>2</sub>Ring), -61.9 (s, N<sub>1</sub>Ring), -332.4 (s, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -60.29 (s, 3F, CF<sub>3</sub>). **IR (KBr):**  $\nu$  = 3422 (m), 3196 (m), 2345 (w), 2107 (w), 1737 (w), 1700 (w), 1624 (m), 1558 (w), 1542 (w), 1507 (m), 1456 (w), 1436 (w), 1419 (w), 1232 (s), 1169 (vs), 1140 (vs), 1041 (m), 953 (w), 774 (w), 750 (m), 668 (w), 584 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (300 mW):**  $\nu$  = 3193 (35), 3018 (20), 2898 (19), 2676 (14), 2461 (9), 1649 (16), 1551 (15), 1509 (69), 1415 (22), 1236 (20), 1159 (45), 1094 (25), 1036 (51), 952 (28), 775 (13), 750 (100), 392 (41), 232 (26) cm<sup>-1</sup>. **EA:** C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>0.5</sub>F<sub>3</sub>N<sub>6</sub> (179.10 g/mol): C 13.42 (calc. 13.41), H 3.51 (3.38), N 46.70 (46.92). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p. 73 °C (Büchi), d.p.: 233 °C.

#### *Hydrazinium-5-pentafluorethyltetrazolat (23)*

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  6.56 (s, 5H, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (H<sub>2</sub>O)). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  112.0 (tq, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 248.2 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 38.3 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 119.3 (qt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 284.7 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 38.3 Hz, CF<sub>3</sub>), 152.7 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 24.9 Hz, C<sub>Ring</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  8.3 (s, N<sub>2</sub>Ring), -61.3 (s, N<sub>1</sub>Ring), -332.0 (s, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -84.13 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>FF</sub> = 2.8 Hz, CF<sub>3</sub>), -110.83 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>FF</sub> = 2.8 Hz, CF<sub>2</sub>). **EA:** C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>0.5</sub>F<sub>5</sub>N<sub>6</sub> (229.11 g/mol): C 15.38 (calc. 15.73), H 2.84 (2.64), N 37.01 (36.68).

#### *Hydrazinium-5-heptafluorpropyltetrazolat (24)*

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  6.52 (s, 5H, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (H<sub>2</sub>O)). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  109.0 (tsex, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 264.5 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 37.4 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 114.2 (tt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 251.1 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 31.6 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 118.2 (qt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 287.5 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 34.5 Hz, CF<sub>3</sub>), 152.7 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 24.9 Hz, C<sub>Ring</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  7.8 (s, N<sub>2</sub>Ring), -61.2 (s, N<sub>1</sub>Ring), -332.3 (s, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -80.41 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>FF</sub> = 9.1 Hz, 3F, CF<sub>3</sub>), -108.96 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -127.14 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **IR (KBr):**  $\nu$  = 3415 (vs), 2155 (w), 1631 (m), 1533 (w), 1481 (w), 1411 (w), 1344 (m), 1278 (m), 1226 (vs), 1187 (s), 1156 (m), 1120 (s), 1031 (m), 952 (w), 933 (m), 887 (s), 750 (m), 740 (m), 674 (w), 653 (w), 632 (w), 600 (w), 537 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (300 mW):**  $\nu$  = 3168 (39), 1757 (13),

1637 (23), 1482 (90), 1414 (21), 1345 (24), 1281 (34), 1208 (51), 1154 (75), 1079 (29), 1052 (38), 973 (36), 890 (24), 764 (30), 751 (48), 741 (100), 674 (34), 601 (25), 378 (46), 397 (52), 347 (61), 306 (80), 287 (50), 259 (44), 216 (43)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA:**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{0.5}\text{F}_7\text{N}_6$  (279.12 g/mol): C 16.97 (calc. 17.21), H 2.39 (2.17), N 29.89 (30.11). **DSC** ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , Stickstoffatmosphäre): m.p. 60-65  $^\circ\text{C}$  (Büchi), d.p.: 226  $^\circ\text{C}$ .

## 7.9 Synthese von Calciumbis(5-perfluoralkyltetrazolaten)

Es werden 0.05 mol des Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat mit 50 mL einer 1M wässrigen HCl-Lösung versetzt und die sich bildende organische Phase mit 3x30 mL Ether extrahiert. Die vereinten Etherphasen werden mit 50 mL Wasser gewaschen und anschließend mit 40 mL Ethanol und 30 mL Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nun mit 1.852 g (0.025 mol) Calciumhydroxid versetzt. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur kann das Produkt durch Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck als farbloser Feststoff isoliert werden. Die Produkte liegen als unterschiedliche Hydrate vor.

### *Calciumbis(5-trifluormethyltetrazolat) (25)*

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  123.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 268.1$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 154.1 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 34.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ring}}$ ).  **$^{15}\text{N}$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  13.2 ( $\text{N}_{2\text{Ring}}$ ), -60.1 ( $\text{N}_{1\text{Ring}}$ ).  **$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -60.20 (s, 3F,  $\text{CF}_3$ ). **IR (KBr):**  $\nu = 3423$  (s), 1644 (m), 1510 (s), 1414 (w), 1384 (w), 1244 (s), 1181 (vs), 1161 (vs), 1146 (vs), 1105 (w), 1043 (s), 775 (w), 752 (m), 606 (w), 582 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW):**  $\nu = 1604$  (19), 1548 (17), 1511 (98), 1415 (20), 1244 (34), 1182 (80), 1065 (46), 1147 (29), 1104 (27), 1040 (85), 774 (27), 752 (100), 583 (18), 570 (17), 421 (35), 409 (34), 396 (66), 209 (29)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA:**  $\text{CaC}_4\text{F}_6\text{N}_8 \cdot 3.7 \text{H}_2\text{O}$  (380.82 g/mol): C 12.56 (calc. 12.62), H 2.14 (1.96), N 29.60 (29.42). **DSC:** m.p.: -, dehydr. p.: 163  $^\circ\text{C}$ , d.p.: 288  $^\circ\text{C}$ . **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, Korngröße > 100  $\mu\text{m}$ .

### *Calciumbis(5-pentafluorethyltetrazolat) (26)*

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  112.2 (tq,  $^1J_{\text{CF}} = 248.4$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 38.8$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), 119.4 (qt,  $^1J_{\text{CF}} = 285.4$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 37.9$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 152.8 (t,  $^2J_{\text{CF}} = 25.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ring}}$ ).  **$^{15}\text{N}$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  13.3 ( $\text{N}_{2\text{Ring}}$ ), -58.7 ( $\text{N}_{1\text{Ring}}$ ).  **$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -83.98 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 2.2$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), -110.57 (q, 2F,  $^3J_{\text{FF}} = 2.2$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ). **IR (KBr):**  $\nu = 3681$  (s), 3431 (s), 1608 (s), 1492 (w), 1410 (m), 1342 (s), 1318 (w), 1225 (vs), 1205 (vs), 1170 (vs), 1149 (vs), 1111 (m), 1069 (s),

1051 (w), 976 (vs), 749 (s), 636 (m), 559 (m), 502 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW):**  $\nu = 1606$  (9), 1535 (7), 1492 (100), 1410 (6), 1343 (25), 1237 (22), 1223 (24), 1213 (21), 1166 (46), 1154 (24), 1112 (10), 1072 (65), 981 (20), 768 (29), 751 (79), 637 (25), 602 (15), 546 (16), 402 (23), 379 (39), 360 (46), 347 (49), 267 (40)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA:**  $\text{CaC}_6\text{F}_{10}\text{N}_8 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (468.23 g/mol): C 15.36 (calc. 15.39), H 1.44 (1.29), N 23.86 (23.93). **DSC:** m.p.: -, dehydr.p.: 189 °C, d.p.: 262 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, Korngröße > 100  $\mu\text{m}$ .

### *Calciumbis(5-heptafluorpropyltetrazolat) (27)*

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  109.0 (tsex,  $^1J_{\text{CF}} = 264.7$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 37.1$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), 114.2 (tt,  $^1J_{\text{CF}} = 250.8$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 30.9$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), 118.2 (qt,  $^1J_{\text{CF}} = 287.3$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 34.6$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 152.8 (t,  $^2J_{\text{CF}} = 25.4$  Hz,  $C_{\text{Ring}}$ ).  **$^{15}\text{N}$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  14.3 ( $N_{2\text{Ring}}$ ), -57.5 ( $N_{1\text{Ring}}$ ).  **$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -80.67 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 9.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), -109.14 (m, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), -127.29 (2F, m,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ). **IR (KBr):**  $\nu = 3680$  (m), 3424 (s), 1608 (m), 1486 (w), 1408 (w), 1383 (w), 1347 (s), 1276 (m), 1233 (vs), 1220 (vs), 1169 (m), 1162 (m), 1124 (s), 1092 (w), 1052 (w), 1033 (w), 975 (w), 934 (s), 889 (vs), 764 (w), 750 (m), 742 (m), 676 (w), 653 (w), 634 (w), 600 (w), 260 (m), 538 (m), 518 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW):**  $\nu = 2977$  (34), 1947 (51), 1907 (18), 1882 (15), 1718 (17), 1704 (15), 1605 (13), 1485 (100), 1460 (28), 1408 (17), 1352 (25), 1278 (33), 1233 (34), 1164 (64), 1120 (32), 1092 (26), 1051 (47), 1031 (25), 960 (11), 936 (16), 888 (23), 856 (20), 794 (14), 764 (34), 752 (76), 742 (76), 675 (33), 654 (27), 635 (37), 610 (26), 591 (23), 538 (22), 519 (23), 453 (35), 401 (53), 381 (82), 349 (68), 339 (61), 315 (81), 289 (55), 260 (35), 236 (36)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA:**  $\text{CaC}_8\text{F}_{14}\text{N}_8 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (568.24 g/mol): C 17.12 (calc. 16.91), H 1.12 (1.06), N 19.90 (19.72) **DSC:** m.p.: -, dehydr.p.: 177 °C, d.p.: 270 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, Korngröße > 100  $\mu\text{m}$ .

## 7.10 Synthese von Bariumbis(5-perfluoralkyltetrazolaten)

Vom Natrium-5-perfluoralkyltetrazolat werden 0.03 mol mit 30 mL einer 1 molaren HCl Maßlösung in Wasser versetzt und dreimal mit je 30 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit 30 mL Wasser gewaschen und mit einer Lösung von 4.103 g Bariumhydroxidoktahydrat (13 mmol) in 60 mL Wasser versetzt. Nach Zugabe von 80 mL Ethanol wird 3 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels unter reduziertem Druck wird der farblose Feststoff mit wenig Ether gewaschen, um überschüssige Neutralverbindung zu

entfernen. Nach weiterem Trocknen unter reduziertem Druck wird die Substanz als farblose Substanz. Es bleibt immer ein Anteil an Wasser in den Verbindungen **28-30**.

***Bariumbis(5-trifluormethyltetrazolat) (28)***

**<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  123.3 (q,  $^1J_{CF} = 267.8$  Hz, CF<sub>3</sub>), 154.0 (q,  $^2J_{CF} = 34.0$  Hz, C<sub>Ring</sub>). **<sup>14</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  14 (N<sub>2Ring</sub>), -60 (N<sub>1Ring</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -60.02 (s, 3F, CF<sub>3</sub>). **IR (KBr)**:  $\nu = 3423$  (s), 1631 (m), 1509 (m), 1459 (w), 1415 (w), 1382 (w), 1237 (s), 1173 (vs), 1144 (s), 1041 (s), 856 (w), 776 (w), 752 (w), 582 (w) 565 (w), 532 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (300 mW)**:  $\nu = 1552$  (9), 1513 (64), 1473 (8), 1416 (12), 1238 (13), 1175 (52), 1135 (27), 1090 (16), 1046 (60), 777 (12), 754 (100), 583 (10), 563 (9), 421 (21), 391 (83), 214 (14) cm<sup>-1</sup>. **EA**: CaC<sub>4</sub>F<sub>6</sub>N<sub>8</sub> · 2.5 H<sub>2</sub>O (456.95 g/mol): N 24.77 (calc. 24.55), C 10.66 (10.53), H 1.05 (1.10). **DSC** (5 °C/min): m.p.: -, dehydr.p.: 129 °C d.p. 312 °C. **Sensitivitätsdaten**: Reibeempfindlichkeit > 252 N; Schlagempfindlichkeit > 50 J; ESD > 1.0 J.

***Bariumbis(5-pentafluorethyltetrazolat) (29)***

**<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  112.3 (tq,  $^1J_{CF} = 248.2$  Hz,  $^2J_{CF} = 39.3$  Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 119.4 (qt,  $^1J_{CF} = 284.7$  Hz,  $^2J_{CF} = 37.4$  Hz, CF<sub>3</sub>), 152.6 (t,  $^2J_{CF} = 25.9$  Hz, C<sub>Ring</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -83.85 (t, 3F,  $^3J_{FF} = 2.9$  Hz, CF<sub>3</sub>), -110.33 (q, 2F,  $^3J_{FF} = 2.9$  Hz, CF<sub>2</sub>). **IR (KBr)**:  $\nu = 3425$  (vs), 2961 (w), 2928 (w), 2857 (w), 2340 (w), 1617 (m), 1558 (w), 1486 (w), 1412 (w), 1243 (m), 1212 (s), 1161 (s), 1097(w), 1067 (m), 1042 (w), 976 (s), 798 (w), 750 (m), 636 (w), 565 (w), 543 (w), 499 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (300 mW)**:  $\nu = 3200$  (8), 1540 (8), 1490 (66), 1416 (9), 1344 (23), 1219 (32), 1159 (38), 1070 (49), 983 (19), 770 (16), 755 (100), 638 (21), 600 (15), 545 (18), 400 (33), 377 (37), 358 (47), 340 (53), 264 (33), 230 (19) cm<sup>-1</sup>. **EA**: BaC<sub>6</sub>F<sub>10</sub>N<sub>8</sub> · 2.5 H<sub>2</sub>O (565.47 g/mol): N 20.08 (calc. 19.82), C 12.76 (12.74), H 1.36 (1.07). **DSC** (5 °C/min): m.p.: -, dehydr.p.: 105 °C d.p. 272 °C.

***Bariumbis(5-heptafluorpropyltetrazolat) (30)***

**<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  109.1 (tsext,  $^1J = 263.7$  Hz,  $^2J = 37.4$  Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 114.2 (tt,  $^1J = 250.2$  Hz,  $^2J = 30.1$  Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 118.2 (qt,  $^1J = 287.6$  Hz,  $^2J = 34.3$  Hz, CF<sub>3</sub>), 152.8 (t,  $^2J = 24.9$  Hz, C<sub>Ring</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -80.51 (t, 3F,  $^3J_{FF} = 2.9$  Hz, CF<sub>3</sub>), -108.88 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -127.05 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **IR (KBr)**  $\nu = 3426$  (s), 1632 (m), 1481 (w), 1410 (w), 1382 (w), 1345 (w), 1278 (w), 1227 (vs), 1187 (m), 1157 (m), 1120 (m), 1032 (w), 934 (m), 888 (m), 751 (w), 741 (m), 672 (w), 598 (w), 537 (w) cm<sup>-1</sup>. **Raman (300 mW)**:

$\nu = 3079$  (13), 2362 (8), 1809 (11), 1484 (80), 1410 (16), 1346 (28), 1284 (38), 1214 (44), 1155 (68), 1091 (25), 1054 (51) 936 (11), 893 (22), 765 (31), 752 (83), 745 (100), 676 (37), 656 (23), 603 (27), 538 (22), 446 (30), 398 (55), 379 (61), 348 (70), 311 (86), 288 (52), 214 (32)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA:**  $\text{BaC}_8\text{F}_{14}\text{N}_8 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (665.49 g/mol): N 17.11 (calc. 16.84), C 14.28 (14.44), H 0.91 (0.91). **DSC** (5 °C/min): m.p.: -, dehydr.p.: 117 °C d.p. 251 °C.

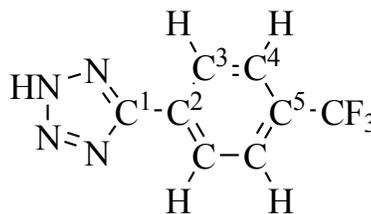
## 8 SYNTHESE VON FLUORHALTIGEN MONOSUBSTITUIERTEN TETRAZOLEN UND TETRAZOLATEN

### 8.1 Synthese von 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol

Eine Suspension von Natriumazid (1.68 g, 0.026 mol), Ammoniumchlorid (1.38 g, 0.026 mol) und 4.28 g (0.025 mol) vom korrespondierenden Nitril (p-Trifluormethylbenzonitril, m-Trifluormethylbenzonitril) in 30 mL Dimethylformamid werden bei 130 °C für 3 Tage gerührt. Der nichtgelöste Rückstand wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das noch verunreinigte Produkt wird in 10 mL 1M wässriger HCl-Lösung aufgenommen und mit 3x20 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten Etherphasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das in der organischen Lösung gelöste Produkt kann durch Entfernen des Diethylethers als farbloser/leicht beiger Feststoff erhalten werden.

#### 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol (31)

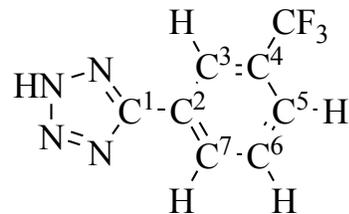
<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 7.74 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, H<sup>3/4</sup>), 8.18 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, H<sup>4/3</sup>). <sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 124.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 271.3 Hz, CF<sub>3</sub>), 126.1 (q, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.8 Hz, C<sup>4</sup>), 127.0 (s, C<sup>3</sup>), 128.4 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.6 Hz C<sup>5</sup>), 135.5 (s, C<sup>2</sup>), 155.5 (s, C<sup>1</sup>).



<sup>19</sup>F-NMR (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -61.92 (s, CF<sub>3</sub>). IR (KBr): ν = 3433 (s), 2713 (w), 2544 (w), 2476 (w), 1906 (w), 1647 (m), 1626 (m), 1587 (w), 1442 (m), 1430 (w), 1402 (w), 1384 (w), 1328 (vs), 1258 (w), 1197 (w), 1165 (s), 1127 (vs), 1084 (m), 1071 (s), 1024 (w), 1014 (w), 990 (w), 690 (w), 849 (m), 803 (w), 768 (w), 758 (w), 724 (w), 705 (w), 697 (w), 594 (w), 508 (w), 465 (w) cm<sup>-1</sup>. Raman (200 mW): ν = 3092 (15), 2986 (32), 1624 (100), 1574 (14), 1542 (32), 1449 (70), 1405 (12), 1337 (8), 1218 (6), 1179 (9), 1147 (13), 1126 (8), 1102 (16), 1070 (6), 1021 (23), 999 (7), 781 (33), 702 (5), 638 (19), 465 (8), 422 (10), 285 (8), 256 (10), 215 (9) cm<sup>-1</sup>. Massenspektrometrie: *m/z* (DCI<sup>+</sup>): 215 (77 %) [M+H], 74 (10), 58 (47), 57 (100), 56 (37), 43 (100), 42 (18), 41 (36), 39 (34). EA: C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (214.15 g/mol): C 44.73 (calc. 44.87), H 2.32 (2.35), N 26.09 (26.16). DSC (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 219 °C (dec.).

**5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol (32)**

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 7.75 (m, 2H, *H*<sub>arom.</sub>), 8.23 (s, 2H, *H*<sub>arom.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 123.8 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 3.8 Hz, C<sup>5</sup>), 124.2 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 272.2 Hz, CF<sub>3</sub>), 126.0 (s, C<sup>2</sup>), 127.9 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 3.8 Hz, C<sup>3</sup>), 130.6 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 32.6 Hz, C<sup>4</sup>), 131.0 (s, C<sup>6/7</sup>), 131.2 (s, C<sup>7/6</sup>), 155.5 (s, C<sup>1</sup>). {<sup>19</sup>F}<sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 123.8 (dt, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 164.5 Hz, C<sup>5</sup>), 124.2 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>CH</sub> = X.X Hz, CF<sub>3</sub>), 126.0 (s, C<sup>2</sup>), 127.9 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 166.0 Hz, C<sup>3</sup>), 130.6 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CH</sub> = 8.5 Hz, C<sup>4</sup>), 131.0 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 166.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CH</sub> = X.X Hz, C<sup>6</sup>), 131.2 (dt, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 164.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CH</sub> = X.X Hz, C<sup>7</sup>), 155.5 (s, C<sup>1</sup>). <sup>19</sup>F-NMR (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -61.87 (s, CF<sub>3</sub>). IR (KBr): ν = 3442 (vs), 3082 (m), 2706 (w), 2615 (w), 1659 (m), 1626 (m), 1563 (w), 1559 (w), 1492 (w), 1460 (w), 1422 (w), 1416 (w), 1383 (w), 1375 (w), 1319 (s), 1314 (s), 1290 (w), 1259 (w), 1197 (m), 1178 (m), 1161 (m), 1140 (m), 1120 (s), 1101 (m), 1079 (m), 1071 (m), 1055 (w), 1029 (m), 992 (w), 907 (w), 809 (m), 748 (w), 706 (m), 689 (m), 650 (w) cm<sup>-1</sup>. Raman (200 mW): ν = 3089 (34), 2986 (32), 1625 (81), 1599 (36), 1562 (39), 1489 (5), 1468 (8), 1422 (30), 1400 (22), 1360 (13), 1329 (6), 1269 (21), 1185 (11), 1162 (11), 1143 (6), 1100 (10), 1085 (11), 1054 (10), 1030 (26), 1001 (100), 809 (32), 748 (6), 709 (29), 652 (23), 402 (11), 358 (14), 333 (9), 290 (36), 218 (7), 175 (32), 95 (4) cm<sup>-1</sup>. *m/z* (DCI<sup>+</sup>): 215 (73 %) [M+H], 186 (3), 58 (12), 57 (100), 56 (10), 43 (44), 42 (5), 41 (9), 39 (8). EA: C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (214.15 g/mol): C 45.06 (calc. 44.87), H 2.29 (2.35), N 26.13 (26.16). DSC (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 153 °C. d.p.: 217 °C.

**8.2 Synthese von Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (33)**

Es werden 10.708g (0.05 mol) 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol in 50 mL einer eins zu eins Mischung von Methanol und Wasser aufgenommen und mit 5.041 g (0.06 mol) Natriumhydrogencarbonat versetzt. Die Mischung wird für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend unter reduziertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in Methanol aufgenommen und das im Überschuss eingesetzte, in Methanol unlösliche Natriumhydrogencarbonat abfiltriert. Durch erneutes Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt in hoher Reinheit und einer Ausbeute von 96 % als farbloser Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 7.15 (m, 2H, *H*<sub>arom.</sub>), 7.79 (m, 2H, *H*<sub>arom.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 121.9 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 3.8 Hz, C<sup>3/5</sup>), 123.9 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 3.8 Hz, C<sup>5/3</sup>), 124.9 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 272.2 Hz, CF<sub>3</sub>),

129.7 (q,  $^2J_{CF} = 31.6$  Hz,  $C^4$ ), 129.9 (s,  $C^{6/7}$ ), 130.1 (s,  $C^{7/6}$ ), 134.1 (s,  $C^2$ ), 159.5 (s,  $C^1$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -61.69 (s,  $CF_3$ ). **IR (KBr)**:  $\nu = 3500$  (s), 2236 (w), 1964 (w), 1903 (w), 1846 (w), 1731 (w), 1673 (w), 1625 (m), 1427 (s), 1362 (m), 1324 (vs), 1275 (m), 1261 (m), 1214 (m), 1189 (s), 1171 (s), 1114 (vs), 1068 (s), 1027 (m), 1002 (w), 984 (w), 923 (w), 904 (m), 899 (m), 810 (vs), 762 (s), 707 (s), 692 (vs), 652 (s), 589 (m), 480 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW)**:  $\nu = 3311$  (5), 3084 (24), 2986 (31), 1626 (100), 1600 (38), 1520 (92), 1480 (52), 1429 (47), 1365 (6), 1327 (10), 1215 (16), 1154 (18), 1135 (15), 1089 (13), 1032 (22), 1004 (100), 812 (25), 763 (7), 710 (19), 653 (10), 519 (6), 405 (12), 363 (11), 303 (34), 162 (9)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 8.3 Synthese von Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (34)

5-(3-trifluormethyl)benzonnitril (4.02 g, 0.024 mol), Natriumazid (1.625 g, 0.025 mol) und Ammoniumchlorid (1.335 g, 0.025 mol) werden in 100 mL Dimethylformamid suspendiert und bei 130 °C für 3 Tage gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit wenig Diethylether gewaschen und anschließend in einer wässrigen Ammoniaklösung gelöst. Durch verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wird das farblose Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat erhalten. Die Kristalle werden abfiltriert und mit Ethanol sowie Diethylether gewaschen.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  7.52 (s,  $\Delta_{\nu_2} = 197$  Hz, 4H,  $NH_4$ ), 7.62 (m, 2H,  $H_{\text{arom.}}$ ), 8.26 (s, 2H,  $H_{\text{arom.}}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  122.4 (q,  $^3J_{CF} = 3.8$  Hz,  $C^{3/5}$ ), 124.2 (q,  $^3J_{CF} = 3.8$  Hz,  $C^{5/3}$ ), 124.9 (q,  $^1J_{CF} = 272.9$  Hz,  $CF_3$ ), 129.9 (q,  $^2J_{CF} = 31.5$  Hz,  $C^4$ ), 130.0 (s,  $C^{6/7}$ ), 130.2 (s,  $C^{7/6}$ ), 133.7 (s,  $C^2$ ), 160.2 (s,  $C^1$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -61.75 (s,  $CF_3$ ). **IR (KBr)**:  $\nu = 3425$  (m), 3199 (m), 3123 (m), 3024 (s), 2920 (s), 2851 (s), 2779 (s), 2244 (w), 2170 (w), 2031 (m), 1957 (w), 1899 (w), 1843 (w), 1802 (w), 1702 (m), 1625 (m), 1598 (w), 1485 (s), 1420 (s), 1384 (s), 1360 (s), 1319 (vs), 1268 (m), 1214 (s), 1171 (vs), 1149 (vs), 1140 (vs), 1101 (m), 1090 (m), 1066 (s), 1042 (m), 1029 (m), 1001 (w), 902 (m), 804 (s), 762 (s), 730 (w), 707 (s), 695 (s), 654 (m), 522 (w), 477 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW)**:  $\nu = 3084$  (25), 1624 (97), 1598 (36), 1518 (100), 1478 (48), 1422 (38), 1359 (4), 1324 (5), 1215 (14), 1166 (7), 1147 (34), 1105 (23), 1092 (6), 1031 (24), 1002 (70), 812 (15), 709 (13), 657 (10)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA**:  $C_8H_8F_3N_5$  (231.18 g/mol): C 41.44 (calc. 41.56), H 3.39 (3.49), N 30.17 (30.29). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 194 °C. d.p.: 232 °C. **Sensitivitätsdaten**: Reibeempfindlichkeit > 120 N. Schlagempfindlichkeit > 30 J.

#### 8.4 Synthese von Guanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (35)

Zu einer Lösung von 1.18 g (0.005 mol) Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat in 30 mL Wasser werden 1.02 g (0.006 mol) Silbernitrat in 30 mL Wasser zugegeben. Das ausfallende Silbertetrazolat wird nach 1 Rühren abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Das Silber-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat wird in 50 mL einer Mischung aus Wasser und Ethanol (60/40) aufgenommen und mit 1.13 g (0.005 mol) Guanidin Hydrochlorid versetzt. Die Suspension wird für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Silberchlorids kann das Produkt durch Entfernen des Lösungsmittels als farbloser Feststoff erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  6.97 (s, 6H,  $\text{NH}_2$ ), 7.57 (m, 2H,  $H_{\text{arom.}}$ ), 8.21 (s, 2H,  $H_{\text{arom.}}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  122.3 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 3.8$  Hz,  $\text{C}^{3/5}$ ), 124.0 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 1.9$  Hz,  $\text{C}^{5/3}$ ), 124.9 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272.2$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 129.4 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 29.7$  Hz,  $\text{C}^4$ ), 129.9 (s,  $\text{C}^{6/7}$ ), 130.2 (s,  $\text{C}^{7/6}$ ), 133.9 (s,  $\text{C}^2$ ), 158.1 (s,  $\text{C}_{\text{Kation}}$ ), 160.1 (s,  $\text{C}^1$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -61.72 (s,  $\text{CF}_3$ ). **IR (KBr)**:  $\nu = 3388$  (s), 3164 (s), 1647 (vs), 1423 (m), 1384 (m), 1358 (m), 1320 (vs), 1273 (w), 1204 (w), 1172 (m), 1141 (m), 1121 (vs), 1094 (m), 1068 (m), 1028 (w), 901 (w), 808 (m), 761 (m), 708 (m), 693 (m), 651 (w), 617 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW)**:  $\nu = 3427$  (46), 3080 (42), 1624 (100), 1598 (39), 1517 (92), 1476 (51), 1435 (34), 1424 (45), 1206 (24), 1143 (32), 1084 (24), 1029 (39), 1015 (46), 1002 (96), 810 (23), 708 (23), 652 (17), 546 (21), 520 (20), 406 (21), 359 (18), 303 (45), 154 (32), 13 (22)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA**:  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_7$  (273.22 g/mol): C 39.59 (calc. 39.56), H 3.71 (3.69), N 35.77 (35.89). **DSC** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p.: 221 °C. d.p.: 268 °C. **Sensitivitätsdaten**: Reibeempfindlichkeit > 160 N. Schlagempfindlichkeit > 30 J.

#### 8.5 Synthese von Aminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (36)

Eine Lösung vom 5-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol (10.71 g, 0.05 mol) in 50 mL Ethanol wird mit 30 mL einer wässrigen Lösung von Aminoguanidinium Hydrogencarbonat (6.81 g, 0.05 mol) versetzt. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur kann das Produkt durch Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck als farbloser Feststoff isoliert werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  4.78 (s, 2H,  $\text{NHNH}_2$ ), 7.06 (s, 2H,  $\text{CNH}_2^{\text{a}}$ ), 7.44 (s, 2H,  $\text{CNH}_2^{\text{b}}$ ), 7.63 (m, 2H,  $H_{\text{arom.}}$ ), 8.27 (s, 2H,  $H_{\text{arom.}}$ ), 8.86 (s, 1H,  $\text{NHNH}_2$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  122.4 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 4.1$  Hz,  $\text{C}^{3/5}$ ), 124.2 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 4.15$  Hz,  $\text{C}^{5/3}$ ), 124.9 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 129.9 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 31.7$  Hz,  $\text{C}^4$ ), 130.0 (s,  $\text{C}^{6/7}$ ), 130.2 (s,  $\text{C}^{7/6}$ ), 133.7 (s,  $\text{C}^2$ ), 159.4 (s,  $\text{C}_{\text{Kation}}$ ), 160.3 (s,  $\text{C}^1$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -61.80 (s,  $\text{CF}_3$ ). **IR (KBr)**:  $\nu = 3417$  (vs), 3314 (vs), 3166 (s), 2968 (m),

2892 (s), 1967 (w), 1904 (w), 1843 (w), 1695 (s), 1671 (vs), 1597 (m), 1556 (w), 1468 (m), 1425 (m), 1384 (m), 1357 (m), 1323 (vs), 1312 (s), 1274 (m), 1210 (m), 1182 (s), 1147 (m), 1118 (vs), 1094 (s), 1069 (s), 1009 (m), 905 (m), 809 (m), 759 (m), 706 (m), 695 (m), 651 (w), 617 (w), 511 (w), 480 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW):**  $\nu = 3311$  (6), 3084 (15), 2986 (12), 1624 (100), 1598 (31), 1519 (83), 1478 (43), 1439 (22), 1427 (37), 1357 (8), 1212 (16), 1151 (818), 1131 (11), 1084 (15), 1028 (16), 1003 (76), 968 (16), 810 (22), 709 (9), 653 (6), 523 (5), 513 (9), 405 (8), 362 (5), 332 (8), 300 (24), 155 (8)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA:**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_8$  (288.23 g/mol): C 37.36 (calc. 37.50), H 3.66 (3.85), N 38.57 (38.88). **DSC** ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , Stickstoffatmosphäre): m.p.:  $195^\circ\text{C}$ . d.p.:  $251^\circ\text{C}$ .

## 8.6 Synthese von Diaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)-tetrazolat (37)

Zu einer Lösung von Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (5.90 g, 0.025 mol) in 50 mL Wasser werden 5.10 g (0.03 mol) Silbernitrat in 30 mL Wasser gegeben und die Lösung für 3 Stunden gerührt. Das ausfallende Silber-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat wird abfiltriert und mit 25 mL Wasser gewaschen. In 60 mL einer Mischung aus Wasser und Methanol (1/1) wird das Silbersalz suspendiert und mit einer Lösung von 3.77 g (0.03 mol) Diaminoguanidin Hydrochlorid in 30 mL Wasser versetzt. Die Suspension wird 3 Stunden gerührt und anschließend das unlösliche Silberchlorid abfiltriert. Überschüssiges Diaminoguanidin Hydrochlorid wird durch Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril entfernt. Das Produkt wird farblos feststoff erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  4.61 (s, 4H,  $\text{NHNH}_2$ ), 7.21 (s, 2H,  $\text{CNH}_2$ ), 7.63 (m, 2H,  $H_{\text{arom.}}$ ), 8.26 (s, 2H,  $H_{\text{arom.}}$ ), 8.63 (s, 2H,  $\text{NHNH}_2$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  122.4 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 4.2$  Hz,  $\text{C}^{3/5}$ ), 124.2 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 3.1$  Hz,  $\text{C}^{5/3}$ ), 124.9 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 129.6 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 29.5$  Hz,  $\text{C}^4$ ), 130.0 (s,  $\text{C}^{6/7}$ ), 130.2 (s,  $\text{C}^{7/6}$ ), 133.6 (s,  $\text{C}^2$ ), 160.1 (s,  $\text{C}^1$ ), 160.3 (s,  $\text{C}_{\text{Kation}}$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -60.92 (s,  $\text{CF}_3$ ). **IR (KBr):**  $\nu = 3372$  (s), 3318 (m), 3219 (m), 3155 (s), 3038 (m), 2984 (m), 2824 (w), 1835 (w), 1682 (s), 1639 (m), 1596 (w), 1563 (w), 1424 (m), 1384 (vs), 1360 (s), 1323 (vs), 1312 (s), 1275 (w), 1207 (m), 1180 (s), 1119 (s), 1093 (m), 1070 (m), 1029 (m), 1002 (m), 912 (m), 834 (w), 807 (m), 759 (m), 706 (m), 697 (m), 651 (m), 600 (w), 518 (w), 491 (w), 479 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW):**  $\nu = 3315$  (30), 3274 (100), 3198 (49), 2986 (18), 1675 (16), 1605 (10), 1540 (58), 1376 (21), 1343 (13), 1321 (12), 1194 (23), 1169 (35), 1009 (26), 969 (15), 926 (79), 657 (18), 584 (22), 540 (36), 491 (15), 386 (15), 362 (28), 346 (28), 274 (28), 164 (10)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 8.7 Synthese von Triaminoguanidinium-5-(3-trifluormethylphenyl)-tetrazolat (38)

In 50 mL Wasser werden 2.36 g (0.01 mol) Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat gelöst und mit einer Lösung von 2.04 g (0.012 mol) Silbernitrat in 20 mL Wasser versetzt und für 30 Minuten gerührt. Das unlösliche Silber-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat wird abfiltriert und mit 25 mL Wasser gewaschen. Das Silbersalz wird in einer Mischung von 30 mL Wasser und 30 mL Methanol aufgenommen und mit Triaminoguanidin Hydrochlorid (1.69 g, 0.012 mol) versetzt. Nach 3 Stunden kann unlösliches Silberchlorid abfiltriert werden und das Lösungsmittel entfernt werden. Durch erneutes Lösen in Acetonitril und abfiltrieren des unlöslichen im Überschuss eingesetzten Triaminoguanidin Hydrochlorid kann das Produkt durch Entfernen des Acetonitrils isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  4.46 (s, 6H, NHNH<sub>2</sub>), 7.66 (m, 2H, *H*<sub>arom.</sub>), 8.25 (s, 2H, *H*<sub>arom.</sub>), 8.57 (s, 3H, NHNH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  122.7 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 3.8 Hz, C<sup>3/5</sup>), 124.7 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 272.2 Hz, CF<sub>3</sub>), 125.0 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 3.0 Hz, C<sup>5/3</sup>), 130.0 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 31.6 Hz, C<sup>4</sup>), 130.3 (s, C<sup>6/7</sup>), 130.4 (s, C<sup>7/6</sup>), 132.0 (s, C<sup>2</sup>), 159.0 (s, C<sup>1</sup>), 159.6 (s, C<sub>Kation</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -61.77 (s, CF<sub>3</sub>). **IR (KBr)**:  $\nu$  = 3319 (s), 3214 (s), 2961 (m), 1687 (s), 1615 (m), 1424 (m), 1384 (s), 1361 (s), 1326 (vs), 1263 (m), 1187 (m), 1172 (m), 1121 (vs), 1070 (m), 1026 (m), 952 (m), 911 (w), 809 (m), 761 (m), 707 (m), 693 (m), 652 (w), 638 (w), 602 (m), 476 (m) cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW)**:  $\nu$  = 3235 (12), 3085 (16), 2986 (20), 1624 (100), 1599 (41), 1561 (22), 1518 (66), 1478 (47), 1425 (49), 1364 (19), 1327 (20), 1249 (15), 1201 (18), 1177 (17), 1139 (28), 1079 (21), 1053 (24), 1029 (23), 1003 (79), 887 (17), 811 (26), 709 (25), 654 (17), 405 (18), 361 (15), 333 (12), 301 (31), 159 (12) cm<sup>-1</sup>.

## 8.8 Synthese von Magnesiumbis(5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat) (39)

Eine Lösung von 0.87 g (3.7 mmol) Natrium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat in 15 mL Wasser werden zu einer Lösung von 0.93 g (5.5 mmol) Silbernitrat in 15 mL Wasser gegeben. Das Silber-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat fällt in Wasser spontan aus und kann abfiltriert werden und mit reichlich Wasser gewaschen werden. Das Silbersalz wird in 30 mL Acetonitril suspendiert und mit 0.34 mg (1.66 mmol) Magnesiumchlorid Hexahydrat in 10 mL Wasser versetzt. Nach 30 Minuten Rühren kann das Produkt durch Entfernen des Lösungsmittels als farbloser Feststoff isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  7.59 (s, 2H, *H*<sub>arom.</sub>), 8.21 (s, 2H, *H*<sub>arom.</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  122.6 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 2.9 Hz, C<sup>3/5</sup>), 124.5 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 2.9 Hz, C<sup>5/3</sup>), 124.8 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 272.4 Hz, CF<sub>3</sub>),

130.2 (q,  ${}^2J_{CF} = 32.6$  Hz,  $C^4$ ), 130.2 (s,  $C^{6/7}$ ), 130.3 (s,  $C^{7/6}$ ), 133.0 (s,  $C^2$ ), 160.2 (s,  $C^1$ ).  **${}^{19}\text{F-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -61.71 (s,  $\text{CF}_3$ ). **IR (KBr)**:  $\nu = 3423$  (vs), 1640 (m), 1566 (m), 1426 (m), 1384 (s), 1325 (s), 1278 (w), 1180 (m), 1115 (m), 1070 (m), 1036 (w), 907 (w), 808 (m), 756 (m), 706 (m), 691 (m), 625 (m), 482 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW)**:  $\nu = 3081$  (24), 2942 (8), 1625 (98), 1600 (51), 1564 (32), 1519 (68), 1478 (49), 1426 (48), 1362 (29), 1327 (27), 1225 (33), 1160 (34), 1096 (29), 1069 (49), 1028 (41), 1003 (100), 813 (37), 710 (40), 655 (32), 404 (23), 306 (29), 189 (20)  $\text{cm}^{-1}$ . **DSC** (5  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , Stickstoffatmosphäre): m.p.: -. d.p.: 302  $^\circ\text{C}$ .

### 8.9 Synthese von Barium bis(5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolate) (40)

In 10 mL Methanol werden 2.14 g (0.01 mol) 5-(3-(Trifluormethylphenyl)tetrazol und 1.57 g (0.005 mol) Bariumhydroxid Octahydrat suspendiert und die Reaktionslösung für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch anschließendes Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

**${}^1\text{H-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  7.61 (s, 2H,  $H_{\text{arom.}}$ ), 8.21 (s, 2H,  $H_{\text{arom.}}$ ).  **${}^{13}\text{C-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  122.3 (q,  ${}^3J_{CF} = 3.8$  Hz,  $C^{3/5}$ ), 123.9 (q,  ${}^3J_{CF} = 3.8$  Hz,  $C^{5/3}$ ), 124.9 (q,  ${}^1J_{CF} = 271.3$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 129.8 (q,  ${}^2J_{CF} = 31.6$  Hz,  $C^4$ ), 129.9 (s,  $C^{6/7}$ ), 130.1 (s,  $C^{7/6}$ ), 134.0 (s,  $C^2$ ), 160.0 (s,  $C^1$ ).  **${}^{19}\text{F-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -61.71 ( $\text{CF}_3$ ). **IR (KBr)**:  $\nu = 3456$  (s), 1642 (w), 1425 (m), 1384 (w), 1355 (m), 1324 (vs), 1312 (s), 1271 (w), 1209 (m), 1187 (s), 1178 (s), 1162 (s), 1118 (vs), 1069 (m), 1038 (w), 911 (w), 896 (w), 809 (m), 760 (m), 708 (m), 693 (m), 652 (w), 582 (w), 478 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW)**:  $\nu = 3093$  (21), 3073 (22), 1626 (78), 1601 (42), 1520 (71), 1475 (40), 1427 (47), 1351 (6), 1327 (8), 1210 (18), 1180 (12), 1139 (33), 1101 (9), 1029 (26), 1004 (100), 812 (23), 761 (5), 710 (25), 654 (18), 547 (7), 520 (6), 480 (6), 458 (7), 407 (16), 363 (14), 299 (46), 206 (8), 157 (10)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA**:  $\text{BaC}_{16}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_8 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (617.65 g/mol): C 30.67 (calc. 31.11), H 2.56 (2.28), N 18.19 (18.14). **DSC** (5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ , Stickstoffatmosphäre): dehydr.p.: 162  $^\circ\text{C}$ . d.p.: 307  $^\circ\text{C}$ . **Sensitivitätsdaten**: Reibeempfindlichkeit > 80 N. Schlagempfindlichkeit > 30 J.

### 8.10 Synthese von Lithium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (41)

Es werden 857 mg (4.0 mmol) 5-(3-Trifluoromethylphenyl)tetrazol und 96 mg (4.0 mmol) Lithiumhydroxid in einer Mischung von 10 mL Methanol und 5 mL Wasser gelöst und über

2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff nach entfernen des Lösungsmittels erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  7.65 (m, 2H,  $H_{\text{arom.}}$ ), 8.27 (s, 2H,  $H_{\text{arom.}}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  122.6 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 3.8$  Hz,  $\text{C}^{3/5}$ ), 124.5 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 3.8$  Hz,  $\text{C}^{5/3}$ ), 124.9 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272.1$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 129.9 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 31.5$  Hz,  $\text{C}^4$ ), 130.2 (s,  $\text{C}^{6/7}$ ), 130.3 (s,  $\text{C}^{7/6}$ ), 133.0 (s,  $\text{C}^2$ ), 159.6 (s,  $\text{C}^1$ ).  **$^7\text{Li NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -1.7 (*Li*).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -61.73 ( $\text{CF}_3$ ). **IR (KBr)**:  $\nu = 3405$  (s), 3207 (s), 3166 (s), 2982 (m), 2256 (w), 1965 (w), 1965 (w), 1903 (w), 1840 (w), 1802 (w), 1728 (w), 1625 (m), 1599 (w), 1565 (w), 1477 (w), 1427 (s), 1384 (m), 1359 (s), 1328 (vs), 1274 (m), 1226 (m), 1182 (vs), 1179 (vs), 1150 (s), 1120 (vs), 1096 (vs), 1070 (s), 1049 (w), 1031 (m), 1002 (w), 984 (w), 919 (w), 903 (s), 809 (vs), 789 (m), 762 (s), 739 (m), 709 (vs), 697 (s), 675 (m), 652 (s), 476 (m), 456 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW)**:  $\nu = 3099$  (24), 1624 (100), 1601 (32), 1521 (54), 1477 (54), 1443 (12), 1429 (37), 1360 (7), 1331 (8), 1315 (4), 1273 (4), 1228 (24), 1180 (10), 1159 (24), 1126 (5), 1110 (8), 1098 (7), 1032 (32), 1003 (85), 814 (22), 764 (6), 740 (3), 711 (22), 654 (16), 635 (5), 460 (5), 404 (11), 359 (11), 337 (19), 315 (22), 302 (27), 207 (14), 173 (27), 137 (28), 115 (15), 98 (4), 72 (24), 64 (43)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{LiC}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (238.10 g/mol): C 40.65 (calc. 40.36), H 2.71 (2.54), N 23.41 (23.53). **DSC** ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , Stickstoffatmosphäre): dehyd.p.:  $153^\circ\text{C}$ . d.p.:  $319^\circ\text{C}$ . **Sensitivitätsdaten**: Reibeempfindlichkeit  $> 80$  N. Schlagempfindlichkeit  $> 30$  J.

## 9 SYNTHESE VON FLUORIERTEN ALKYLAZIDEN UND TRIAZOLEN

### 9.1 Synthese von fluorierten 1H,1H-Alkyltoluolsulfonaten

Zu einer Lösung von fluorierten 1H,1H-Alkylalkohol (0.03 mol) und *p*-Toluolsulfonylchlorid (0.036 mol, 6.863 g) in 20 mL Dichlormethan werden bei 0 °C Triethylamin (0.036 mol, 3.643 g) zugegeben. Der Ansatz wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion mit gesättigter Natriumchloridlösung (50 mL) beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit Diethylether (3x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 25%iger Ammoniaklösung (3x 30 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Lösemittels im Vakuum und Aufreinigung durch Säulenchromatographie (Benzol) wird das Produkt als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 85 bis 95% erhalten.

#### *1H,1H-Trifluorethyltoluolsulfonat (42)*

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.33 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 8.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.37 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, HC<sub>Ring</sub>CCH<sub>3</sub>), 7.79 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, HC<sub>Ring</sub>CS). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 21.7 (s, CH<sub>3</sub>), 64.6 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 38.0 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 122.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 277.7 Hz, CF<sub>3</sub>), 128.1 (s, HC<sub>Ring</sub>CS), 130.2 (s, HC<sub>Ring</sub>CCH<sub>3</sub>), 131.8 (s, SC<sub>Ring</sub>), 146.1 (s, C<sub>Ring</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -74.37 (t, 3F, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 8.0 Hz, CF<sub>3</sub>). **IR (KBr)**: ν = 3438 (m), 2977 (w), 2927 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1379 (m), 1282 (s), 1194 (vs), 1179 (vs), 1095 (m), 1041 (s), 961 (m), 921 (w), 859 (m), 815 (m), 790 (m), 714 (w), 673 (m), 652 (m), 571 (m), 553 (s) cm<sup>-1</sup>. **Raman (200 mW)**: ν = 3077 (41), 3020 (11), 2982 (25), 2927 (37), 1598 (42), 1579 (8), 1452 (7), 1388 (18), 1376 (19), 1310 (5), 1297 (6), 1287 (5), 1213 (8), 1196 (27), 1176 (100), 1094 (25), 1042 (6), 1019 (4), 965 (4), 855 (12), 827 (13), 817 (14), 791 (26), 677 (8), 650 (13), 635 (25), 551 (5), 508 (6), 480 (7), 408 (6), 373 (6), 360 (7), 340 (6), 296 (47), 249 (14) cm<sup>-1</sup>. **EA**: C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (254.23 g/mol): C 42.52 (calc. 42.52), H 3.38 (3.57), S 13.43 (12.61).

#### *1H,1H-Pentafluorpropyltoluolsulfonat (43)*

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.38 (tq, 2H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 12.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FH</sub> = 1.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.37 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, HC<sub>Ring</sub>CCH<sub>3</sub>), 7.78 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, HC<sub>Ring</sub>CS). **<sup>1</sup>H-NMR** (d<sub>6</sub> DMSO): δ 2.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.91 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 13.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.50 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, HC<sub>Ring</sub>CCH<sub>3</sub>), 7.87 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, HC<sub>Ring</sub>CS). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 21.7 (s, CH<sub>3</sub>), 63.6

(t,  $^2J_{CF} = 28.8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 111.3 (tq,  $^1J_{CF} = 256.9$  Hz,  $^2J_{CF} = 38.3$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), 118.2 (qt,  $^1J_{CF} = 286.3$  Hz,  $^2J_{CF} = 34.3$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 128.1 (s,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CS}$ ), 130.2 (s,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CCH}_3$ ), 131.7 (s,  $\text{SC}_{\text{Ring}}$ ), 146.2 (s,  $\text{C}_{\text{Ring}}\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  21.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 64.3 (t,  $^2J_{CF} = 27.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 112.1 (tq,  $^1J_{CF} = 255.6$  Hz,  $^2J_{CF} = 37.7$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), 118.5 (qt,  $^1J_{CF} = 286.0$  Hz,  $^2J_{CF} = 35.4$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 128.4 (s,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CS}$ ), 130.8 (s,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CCH}_3$ ), 131.9 (s,  $\text{SC}_{\text{Ring}}$ ), 146.5 (s,  $\text{C}_{\text{Ring}}\text{CH}_3$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -84.05 (s, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -123.90 (t, 2F,  $^3J_{FH} = 12.3$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -83.27 (s, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -123.04 (t, 2F,  $^3J_{FH} = 13.2$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ). **IR (KBr)**:  $\nu = 3440$  (m), 3073 (w), 2970 (w), 1651 (s), 1598 (m), 1568 (m), 1495 (w), 1455 (m), 1377 (s), 1295 (w), 1263 (m), 1205 (vs), 1192 (vs), 1176 (vs), 1150 (s), 1105 (m), 1034 (vs), 1012 (m), 938 (m), 921 (w), 844 (m), 835 (m), 817 (s), 775 (m), 672 (m), 660 (m), 618 (w), 563 (s), 552 (s), 523 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW)**:  $\nu = 3073$  (70), 3012 (21), 2971 (33), 2930 (44), 1598 (58), 1579 (12), 1457 (13), 1414 (9), 1388 (22), 1378 (21), 1309 (8), 1264 (9), 1234 (11), 1211 (15), 1192 (51), 1176 (100), 1121 (12), 1094 (28), 1034 (11), 940 (8), 833 (7), 808 (35), 794 (75), 674 (11), 662 (9), 634 (27), 619 (14), 555 (9), 525 (7), 482 (11), 439 (16), 367 (19), 340 (15), 309 (20), 293 (53), 248 (14), 235 (13)  $\text{cm}^{-1}$ . **Massenspektrometrie**:  $m/z$  (DEI): 304.2 [M], 156.1, 155.1, 92.2, 91.1, 65.1, 63.1;  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_5\text{O}_3\text{S}$  (304.02 found 304.2). **EA**:  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_5\text{O}_3\text{S}$  (304.23 g/mol): C 40.15 (calc. 39.48), H 3.06 (2.98), S 11.28 (10.54).

#### **1H,1H-Heptafluorbutyltoluolsulfonat (44)**

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.43 (tt, 2H,  $^3J_{FH} = 12.3$  Hz,  $^4J_{FH} = 1.2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.37 (d, 2H,  $^3J_{HH} = 8.2$  Hz,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CCH}_3$ ), 7.79 (d, 2H,  $^3J_{HH} = 8.2$  Hz,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CS}$ ).  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  2.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.91 (t, 2H,  $^3J_{FH} = 13.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.49 (d, 2H,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CCH}_3$ ), 7.86 (d,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CS}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 63.7 (t,  $^2J_{CF} = 27.8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 108.5 (m,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), 113.2 (tt,  $^1J_{CF} = 258.6$  Hz,  $^2J_{CF} = 30.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 117.4 (qt,  $^1J_{CF} = 287.3$  Hz,  $^2J_{CF} = 33.3$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 128.1 (s,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CS}$ ), 130.2 (s,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CCH}_3$ ), 131.7 (s,  $\text{SC}_{\text{Ring}}$ ), 146.1 (s,  $\text{C}_{\text{Ring}}\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  21.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 64.5 (t,  $^2J_{CF} = 27.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 108.6 (m,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), 113.9 (tt,  $^1J_{CF} = 256.6$  Hz,  $^2J_{CF} = 30.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 117.6 (qt,  $^1J_{CF} = 287.6$  Hz,  $^2J_{CF} = 33.4$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 128.4 (s,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CS}$ ), 130.8 (s,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CCH}_3$ ), 131.9 (s,  $\text{SC}_{\text{Ring}}$ ), 146.4 (s,  $\text{C}_{\text{Ring}}\text{CH}_3$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -81.38 (t, 3F,  $^3J_{FF} = 9.4$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), -120.96 (m, 2F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), -127.89 (m, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $d_6$  DMSO):  $\delta$  -81.25 (m, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -120.14 (m, 2F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), -127.36 (m, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ). **IR (KBr)**:  $\nu = 3435$  (w), 3022 (w), 2972 (w), 1936 (w), 1653 (w), 1599 (m), 1496 (w), 1455 (m), 1369 (vs), 1349 (s), 1311 (w), 1293 (m), 1254 (s), 1230 (vs), 1193 (vs), 1178 (vs), 1145 (s), 1131 (vs), 1096 (m), 1044 (s), 1016 (vs), 961 (w), 912 (m), 828 (s), 817 (s), 790 (m), 724 (w), 705 (w), 676 (m), 663 (m), 646 (m), 579 (w), 554 (s), 535 (s), 477 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman (200 mW)**:  $\nu = 3077$  (51), 3020 (13), 2971 (24), 2933 (33), 1599 (43), 1579 (9), 1455 (10), 1384 (15), 1375 (19), 1347 (9),

1312 (6), 1211 (9), 1195 (29), 1176 (100), 1094 (22), 1044 (7), 1019 (5), 912 (4), 819 (15), 790 (60), 761 (13), 676 (10), 664 (15), 634 (23), 555 (6), 479 (9), 416 (9), 379 (17), 343 (11), 294 (44), 234 (12)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA:**  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_7\text{O}_3\text{S}$  (354.24 g/mol): C 37.89 (calc. 37.30), H 2.63 (2.56), S 9.85 (9.05).

### ***1H,1H,5H-Octafluorpentyltoluolsulfonat (45)***

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.42 (tt, 2H,  $^3J_{\text{FH}} = 13.1$  Hz,  $^4J_{\text{FH}} = 1.2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 6.00 (tt, 1H,  $^2J_{\text{FH}} = 52.0$  Hz,  $^3J_{\text{FH}} = 5.3$  Hz,  $\text{CHF}_2$ ), 7.35 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CCH}_3$ ), 7.77 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CS}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 63.9 (t,  $^2J_{\text{CF}} = 27.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 107.6 (tt,  $^1J_{\text{CF}} = 254.3$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 31.1$  Hz,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 110.1 (m,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), 110.7 (m,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ ), 113.8 (tt,  $^1J_{\text{CF}} = 258.5$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 31.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 128.1 (s,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CS}$ ), 130.2 (s,  $\text{HC}_{\text{Ring}}\text{CCH}_3$ ), 131.7 (s,  $\text{SC}_{\text{Ring}}$ ), 146.2 (s,  $\text{C}_{\text{Ring}}\text{CH}_3$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -120.28 (m, 2F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), -125.59 (m, 2F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ ), -130.46 (m, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), -137.91 (m, 2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ). **IR (ATR):**  $\nu = 2979$  (w), 1926 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1453 (w), 1375 (m), 1308 (w), 1292 (w), 1192 (s), 1170 (vs), 1127 (vs), 1096 (m), 1039 (s), 990 (w), 957 (m), 902 (m), 871 (w), 812 (s), 802 (vs), 785 (vs), 739 (m), 714 (w), 702 (m), 689 (m), 662 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_8\text{O}_3\text{S}$  (328.26 g/mol): C 38.31 (calc. 37.31), H 2.82 (2.61), S 9.73 (8.30).

## **9.2 Synthese von fluorierten 1H,1H-Alkylmethansulfonaten**

Eine Lösung des fluorierten 1H,1H-Alkylalkohols (0.267 mol) in Dichlormethan (100 mL) wird bei 0 °C tropfenweise mit Methansulfonylchlorid (0.334 mol, 38.260 g) versetzt. Zum Reaktionsgemisch wird bei 0 °C eine Lösung von Triethylamin (0.367 mol, 37.137 g) in Dichlormethan (100 mL) zugetropft. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur für 3 h gerührt und anschließend mit Wasser (50 mL), 25%iger Ammoniaklösung (50 mL) und gesättigter Natriumchloridlösung (3x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum und Hochvakuum wird das Produkt als farbloses (1H,1H,5H-Octafluorpentylmethansulfonat) – rotes (1H,1H,3H-Tetrafluorpropylmethansulfonat) Öl in Ausbeuten von 60% (1H,1H,3H-Tetrafluorpropylmethansulfonat), 82% (1H,1H-Heptafluorbutylmethansulfonat), 87% (1H,1H,5H-Octafluorpentylmethansulfonat) und 94% (1H,1H-Pentafluorpropylmethansulfonat) erhalten.

**1H,1H,3H-Tetrafluorpropylmethansulfonat (46)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.48 (tt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 12.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FH</sub> 1.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.90 (tt, 1H, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> = 52.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> 3.9 Hz, CF<sub>2</sub>H). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 37.8 (s, CH<sub>3</sub>), 63.8 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 29.6 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 109.0 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 250.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 35.7 Hz, CF<sub>2</sub>H), 113.4 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 251.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 28.3 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -124.58 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -138.27 (m, 2F, CF<sub>2</sub>H). **IR (ATR):** ν = 3662 (w), 3034 (w), 2979 (w), 2948 (w), 2362 (w), 2106 (w), 1620 (w), 1458 (w), 1416 (w), 1362 (vs), 1289 (w), 1257 (w), 1234 (w), 1212 (w), 1177 (vs), 1102 (vs), 1030 (vs), 971 (vs), 947 (m), 807 (vs), 749 (m), 711 (w), 669 (w), 646 (w) cm<sup>-1</sup>. **Massenspektrometrie:** m/z (DCI+): 211.2 [M+H<sup>+</sup>], 178.2, 152.2, 125.1, 102.2, 99.1, 57.1, 43.1, 29.1; C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>F<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sup>+</sup> (211.00 found 211.2). **EA:** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>F<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S (210.15 g/mol): C 22.97 (calc. 22.86), H 2.90 (2.88), S 16.70 (15.26).

**1H,1H-Pentafluorpropylmethansulfonat (47)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.56 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 12.5 Hz, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 38.1 (s, CH<sub>3</sub>), 63.1 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 28.4 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 111.4 (tq, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 256.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 38.4 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 118.2 (qt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 286.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34.3 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -84.11 (s, 3F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -124.09 (t, 2F, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 12.5 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). **IR (ATR):** ν = 3032 (w), 2977 (w), 2948 (w), 1458 (w), 1419 (w), 1365 (s), 1300 (w), 1264 (w), 1199 (vs), 1177 (vs), 1106 (m), 1070 (w), 1040 (m), 1009 (s), 971 (s), 931 (w), 809 (m), 741 (w), 700 (w), 651 (w), 620 (w) cm<sup>-1</sup>. **Massenspektrometrie:** m/z (DCI+): 229.09 [M+H<sup>+</sup>], 228.14, 192.20, 178.20, 152.17, 144.26, 125.12, 102.16, 101.14, 86.14, 69.13; C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S<sup>+</sup> (229.00 found 229.09). **EA:** C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>F<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S (228.14 g/mol): C 21.23 (calc. 21.06), H 2.05 (2.21), S 15.65 (14.06).

**1H,1H-Heptafluorbutylmethansulfonat (48)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.59 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 13.2 Hz, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 38.1 (s, CH<sub>3</sub>), 63.2 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 27.5 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 108.5 (m, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 113.3 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 257.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.1 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 117.4 (qt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 287.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.4 Hz, CF<sub>3</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -81.58 (t, 3F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 9.3 Hz, CF<sub>3</sub>), -121.20 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -128.03 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **IR (ATR):** ν = 3032 (w), 2980 (w), 2948 (w), 2361 (w), 2333 (w), 1457 (w), 1356 (s), 1298 (w), 1225 (vs), 1176 (vs), 1123 (vs), 1105 (m), 1047 (s), 1014 (s), 970 (s), 912 (s), 808 (s), 786 (m), 747 (s), 701 (w), 670 (w) cm<sup>-1</sup>. **Massenspektrometrie:** m/z (DCI+): 279.1 [M+H<sup>+</sup>], 261.1, 227.2, 211.1, 180.2, 152.2, 125.1, 97.0, 93.1; C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>F<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S<sup>+</sup> (279.00 found 279.1). **EA:** C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>F<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S (278.15 g/mol): C 21.98 (calc. 21.59), H 2.00 (1.81), S 14.64 (11.53).

**1H,1H,5H-Octafluorpentylmethansulfonat (49)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.59 (tt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 13.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FH</sub> = 1.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.03 (tt, 1H, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> = 51.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 5.3 Hz, CF<sub>2</sub>H). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 38.0 (s, CH<sub>3</sub>), 63.7 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 27.0 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 107.7 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 254.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.3 Hz, CF<sub>2</sub>H), 110.1 (m, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), 110.7 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 114.0 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 258.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.4 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). **{<sup>19</sup>F}<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 38.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 140.1, CH<sub>3</sub>), 63.7 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 153.4 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 107.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 195.3 Hz, CF<sub>2</sub>H), 110.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 6.8 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), 110.7 (s, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 114.0 (t, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 2.3 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -120.61 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -125.75 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -130.55 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), -138.22 (m, 2F, CF<sub>2</sub>H). **IR (ATR)**: ν = 3032 (w), 2949 (w), 2360 (w), 2337 (w), 1458 (w), 1366 (s), 1337 (m), 1292 (w), 1167 (vs), 1126 (vs), 1084 (m), 1041 (s), 971 (s), 902 (s), 872 (w), 801 (vs), 767 (m), 703 (w), 675 (w) cm<sup>-1</sup>. **Massenspektrometrie**: m/z (DCI+): 311.2 [M+H<sup>+</sup>], 291.2, 249.2, 203.2, 183.2, 125.1, 117.2, 57.1, 39.1; C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>F<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S<sup>+</sup> (311.00 found 311.2). **EA**: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>F<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S (310.16 g/mol): C 23.46 (calc. 23.23), H 2.09 (1.95), S 13.01 (10.34).

**9.3 Synthese von fluorierten 1H,1H-Alkylaziden**

Das entsprechende fluorierte 1H,1H-Alkylmethansulfonat / -toluolsulfonat (0.06 mol) wird zusammen mit Natriumazid (0.09 mol, 5.851 g) und 18-Krone-6 (1.4 mmol, 0.36 g) in Dimethylsulfoxid (50 mL) für 24 h unter Rühren auf 120 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird noch heiß auf Eiswasser (100 mL) gegeben und mit Diethylether (3x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung durch Destillation wird das Produkt als farbloses Öl in Ausbeuten von 57% (1H,1H,3H-Tetrafluorpropylazid), 82% (1H,1H-Heptafluorbutylazid) und 31% (1H,1H,5H-Octafluorpentylazid) erhalten. Eine lösemittelfreie Darstellung von 1H,1H-Pentafluorpropylazid war auch bei Extraktion mit anderen Lösemitteln (Benzol, Chloroform, Xylol) nicht möglich.

**1H,1H-Trifluorethylazid (50)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.63 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 8.6 Hz, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 51.1 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 123.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 278.0 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **<sup>14</sup>N-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -136.1 (s, N<sub>β</sub>), -166.5 (s, N<sub>γ</sub>), -320.5 (s, N<sub>α</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -72.31 (t, 3F, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 8.6 Hz, CF<sub>3</sub>).

**1H,1H,3H-Tetrafluorpropylazid (51)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.66 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 13.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.86 (tt, 1H, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> = 53.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 3.7 Hz, CF<sub>2</sub>H). **<sup>1</sup>H-NMR** (d<sub>6</sub> DMSO): δ 4.02 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 15.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.52 (tt, 1H, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> = 52.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 5.0 Hz, CF<sub>2</sub>H). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 49.5 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 26.1 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 109.3 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 249.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 36.9 Hz, CF<sub>2</sub>H), 115.1 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 250.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 28.4 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (d<sub>6</sub> DMSO): δ 49.3 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 24.9 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 109.9 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 248.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34.0 Hz, CF<sub>2</sub>H), 116.1 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 249.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 27.4 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). **<sup>19</sup>F**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 49.5 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 145.1 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 109.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 192.9 Hz, CF<sub>2</sub>H), 115.1 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). **<sup>14</sup>N-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -135.9 (s, N<sub>β</sub>), -167.8 (s, N<sub>γ</sub>), -321.2 (s, N<sub>α</sub>). **<sup>14</sup>N-NMR** (d<sub>6</sub> DMSO): δ -135.1 (s, N<sub>β</sub>), -171.3 (s, N<sub>γ</sub>), -319.0 (s, N<sub>α</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -135.9 (s, N<sub>β</sub>), -168.1 (s, N<sub>γ</sub>), -322.3 (s, N<sub>α</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -121.83 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -138.14 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H). **<sup>19</sup>F-NMR** (d<sub>6</sub> DMSO): δ -122.68 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -139.04 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H). **IR (ATR)**: ν = 4207 (w), 3378 (w), 3006 (w), 2950 (w), 2543 (w), 2211 (w), 2110 (vs), 1443 (w), 1401 (w), 1375 (w), 1349 (w), 1300 (m), 1260 (w), 1226 (w), 1188 (m), 1098 (vs), 957 (w), 919 (w), 832 (w), 793 (w), 744 (w), 710 (w), 666 (w) cm<sup>-1</sup>. **Massenspektrometrie**: m/z (CI<sup>+</sup>): 157.1 [M], 151.1, 119.1, 79.0, 57.1, 43.1, 39.1; C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>F<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (157.03 found 157.1). **EA**: C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>F<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (157.07 g/mol): C 23.15 (calc. 22.94), H 1.90 (1.93), N 26.86 (26.75). **DSC**: (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): b.p., 147 °C.

**1H,1H-Pentafluorpropylazid (52)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.67 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 14.0 Hz, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 49.5 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 24.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 113.0 (tq, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 255.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 38.3 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 118.4 (qt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 285.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 35.5 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **<sup>14</sup>N-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -136.3 (s, N<sub>β</sub>), -167.0 (s, N<sub>γ</sub>), -322.5 (s, N<sub>α</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -84.90 (s, 3F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -122.20 (t, 2F, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 14.0 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

**1H,1H-Heptafluorbutylazid (53)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.70 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 14.3 Hz, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ 49.7 (t, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 24.6 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 108.6 (m, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 115.1 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 256.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.5 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 117.5 (qt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 286.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.8 Hz, CF<sub>3</sub>). **<sup>19</sup>F**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 49.7 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 145.3 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 108.6 (s, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 115.1 (t, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 3.3 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 117.5 (s, CF<sub>3</sub>). **<sup>14</sup>N-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -136.2 (s, N<sub>β</sub>), -167.4 (s, N<sub>γ</sub>), -322.0 (s, N<sub>α</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -136.1 (s, N<sub>β</sub>), -167.6 (s, N<sub>γ</sub>), -323.1 (s, N<sub>α</sub>). **<sup>19</sup>F-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ -81.9 (t, 3F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 9.2 Hz, CF<sub>3</sub>), -119.4 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -128.4 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **IR (ATR)**: ν = 3024 (w), 2962 (w), 2926 (w),

2870 (w), 2222 (w), 2110 (s), 1613 (w), 1516 (w), 1496 (w), 1454 (w), 1440 (w), 1377 (w), 1353 (m), 1337 (w), 1308 (m), 1308 (w), 1223 (vs), 1202 (s), 1179 (s), 1119 (vs), 1096 (m), 1039 (w), 1010 (m), 974 (m), 948 (w), 904 (w), 882 (m), 797 (m), 770 (s), 736 (m), 691 (m), 662 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **EA:**  $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7\text{N}_3$  (225.07 g/mol): C 22.47 (calc. 21.35), H 1.09 (0.90), N 18.13 (16.67).

#### ***1H,1H,5H-Octafluoropentylazid (54)***

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.74 (t, 2H,  $^3J_{\text{FH}} = 14.8$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 6.01 (tt, 1H,  $^2J_{\text{FH}} = 52.0$  Hz,  $^3J_{\text{FH}} = 5.5$  Hz,  $\text{CF}_2\text{H}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  49.8 (t,  $^2J_{\text{CF}} = 24.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 107.7 (tt,  $^1J_{\text{CF}} = 254.0$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 31.6$  Hz,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 110.1 (m,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), 110.8 (m,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ ), 115.6 (tt,  $^1J_{\text{CF}} = 256.9$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 31.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ).  **$\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  49.8 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 145.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 107.7 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 194.5$  Hz,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 110.1 (d,  $^2J_{\text{CH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), 110.8 (s,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ ), 115.6 (t,  $^2J_{\text{CH}} = 3.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ).  **$^{14}\text{N-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -136.1 (s,  $\text{N}_\beta$ ), -167.6 (s,  $\text{N}_\gamma$ ), -323.3 (s,  $\text{N}_\alpha$ ).  **$^{15}\text{N-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -136.6 (s,  $\text{N}_\beta$ ), -168.1 (s,  $\text{N}_\gamma$ ), -323.2 (s,  $\text{N}_\alpha$ ).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -118.64 (m, 2F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), -126.11 (m, 2F,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ ), -130.79 (m, 2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), -138.30 (dm, 2F,  $^2J_{\text{FH}} = 52.0$  Hz,  $\text{CF}_2\text{H}$ ). **IR (ATR):**  $\nu = 3016$  (w), 2952 (w), 2215 (w), 2112 (s), 1443 (w), 1404 (w), 1359 (w), 1302 (m), 1287 (m), 1245 (m), 1224 (m), 1164 (vs), 1122 (vs), 1079 (m), 1048 (m), 969 (m), 941 (w), 894 (m), 880 (m), 805 (s), 756 (m), 711 (w), 691 (w), 676 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Massenspektrometrie:**  $m/z$  ( $\text{CI}^+$ ): 258.2 [ $\text{M}+\text{H}^+$ ], 232.2, 230.2, 157.2, 143.3, 119.1, 79.1, 57.1, 43.1;  $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_8\text{N}_3^+$  (258.03 found 258.2). **EA:**  $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_8\text{N}_3$  (257.08 g/mol): C 23.41 (23.36), H 1.17 (1.18), N 16.73 (16.34). **DSC:** ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , Stickstoffatmosphäre): b.p.,  $175^\circ\text{C}$ .

#### **9.4 Synthese von fluorierten 1H-(1H,1H-Alkyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäuren**

Das entsprechende fluorierte 1H,1H-Alkylazid (5.5 mmol) und Acetylendicarbonsäure (5.5 mmol, 0.627 g) werden in Dioxan (25 mL) gelöst und für 24 h bei  $115^\circ\text{C}$  gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit heißem Chloroform gewaschen. Das Produkt wird als brauner Feststoff in Ausbeuten von 55 % (1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure), 58 % (1H-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure), 45 % 1H-(1H,1H-Heptafluorbutyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure) und 17 % (1H-(1H,1H,5H-Octafluorpentyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure) erhalten.

**1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (55)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  5.34 (t, 2H,  $^3J_{FH} = 15.6$  Hz, CH<sub>2</sub>), 6.66 (tt, 1H,  $^2J_{FH} = 51.5$  Hz,  $^3J_{FH} = 4.0$  Hz, CF<sub>2</sub>H), 8.76 (s, 1H, NC<sub>Ring</sub>HC<sub>Ring</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  49.0 (t,  $^2J_{CF} = 24.1$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 109.9 (tt,  $^1J_{CF} = 248.8$  Hz,  $^2J_{CF} = 34.0$  Hz, CF<sub>2</sub>H), 114.5 (tt,  $^1J_{CF} = 251.3$  Hz,  $^2J_{CF} = 27.4$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 131.4 (s, C<sub>Ring</sub>H), 140.6 (s, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H), 161.9 (s, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H). **<sup>19</sup>F}**<sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  49.0 (t,  $^1J_{CH} = 146.8$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 109.9 (d,  $^1J_{CH} = 198.3$  Hz, CF<sub>2</sub>H), 114.5 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 131.4 (d,  $^1J_{CH} = 201.4$  Hz, C<sub>Ring</sub>H), 140.6 (d,  $^2J_{CH} = 10.0$  Hz, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H), 161.9 (s, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -121.54 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -138.10 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>). **IR (ATR):**  $\nu = 3319$  (s), 3118 (vs), 3040 (s), 2947 (m), 2883 (m), 2829 (m), 2648 (m), 2564 (m), 2349 (w), 2300 (w), 1684 (vs), 1645 (m), 1605 (m), 1560 (vs), 1466 (w), 1439 (s), 1394 (s), 1348 (m), 1310 (m), 1279 (m), 1259 (s), 1236 (s), 1216 (m), 1207 (m), 1194 (m), 1168 (m), 1107 (s), 1078 (vs), 1049 (vs), 1008 (m), 950 (m), 918 (m), 898 (m), 837 (s), 806 (w), 786 (s), 765 (s), 707 (m), 697 (m). **Massenspektrometrie:** *m/z* (DCI+): 228.1 [M+H<sup>+</sup>], 184.2, 156.2, 142.2, 80.1, 58.1, 57.1, 39.1; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (228.04 found 228.1). **EA:** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (227.12 g/mol): C 32.41 (calc. 31.73), H 2.17 (2.22), N 17.57 (18.50). **DSC:** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p., 157 °C; b.p., 239 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, Korngröße 500-1000 µm.

**1H-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (56)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  5.55 (t, 2H,  $^3J_{FH} = 15.4$  Hz, CH<sub>2</sub>), 8.75 (s, 1H, NC<sub>Ring</sub>HC<sub>Ring</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  48.4 (t,  $^2J_{CF} = 23.6$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 112.3 (tq,  $^1J_{CF} = 256.3$  Hz,  $^2J_{CF} = 38.1$  Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 118.6 (qt,  $^1J_{CF} = 286.3$  Hz,  $^2J_{CF} = 34.4$  Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 131.4 (s, C<sub>Ring</sub>H), 140.7 (s, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H), 161.7 (s, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H). **<sup>19</sup>F}**<sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  48.4 (t,  $^1J_{CH} = 147.0$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 112.3 (t,  $^2J_{CH} = 3.1$  Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 118.6 (s, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 131.4 (d,  $^1J_{CH} = 202.1$  Hz, C<sub>Ring</sub>H), 140.7 (d,  $^2J_{CH} = 9.6$  Hz, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H), 161.7 (s, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -83.86 (s, 3F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -120.28 (t, 2F,  $^3J_{FH} = 15.4$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **IR (ATR):**  $\nu = 3111$  (m), 2984 (m), 2873 (m), 2642 (m), 2512 (m), 1686 (vs), 1548 (w), 1434 (m), 1422 (m), 1396 (m), 1343 (w), 1251 (s), 1192 (s), 1146 (m), 1089 (w), 1066 (w), 1043 (m), 998 (w), 947 (w), 896 (m), 848 (m), 799 (m), 786 (m), 749 (w), 702 (w), 651 (m), 607 (w). **Massenspektrometrie:** *m/z* (DCI+): 246.2 [M+H<sup>+</sup>], 226.1, 182.2, 141.1, 111.1, 71.1, 57.1, 43.1; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (246.03 found 246.2). **DSC:** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p., 113 °C; d.p., 125 °C.

**1H-(1H,1H-Heptafluorbutyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (57)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 5.63 (t, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> = 15.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 8.80 (s, 1H, NC<sub>Ring</sub>HC<sub>Ring</sub>).  
**<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 48.5 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 22.5 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 108.7 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 114.2 (tt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 257.6 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 31.9 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 117.6 (qt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 287.8 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 33.6 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 131.6 (s, C<sub>Ring</sub>H), 140.7 (s, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H), 161.7 (s, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 48.5 (t, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 146.8 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 108.7 (s, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 114.2 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 13.8 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 117.6 (m, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 131.6 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 202.2 Hz, C<sub>Ring</sub>H), 140.7 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 10.0 Hz, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H), 161.7 (s, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -80.84 (t, 3F, <sup>3</sup>*J*<sub>FF</sub> = 9.4 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -117.47 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -127.50 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). **IR (ATR):** ν = 3107 (m), 3033 (m), 2982 (w), 2961 (w), 2760 (w), 2651 (w), 2563 (w), 2367 (w), 1713 (m), 1685 (vs), 1559 (m), 1540 (w), 1468 (w), 1436 (w), 1390 (w), 1355 (m), 1313 (w), 1271 (s), 1223 (vs), 1179 (s), 1123 (vs), 1092 (s), 1048 (s), 1006 (w), 943 (m), 914 (m), 807 (m), 776 (m), 755 (m), 693 (m), 646 (w). **Massenspektrometrie:** *m/z* (DCI+): 296.2 [M+H<sup>+</sup>], 252.2, 224.2, 210.2, 184.2, 140.2, 79.1, 57.1, 43.1, 39.1; C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (296.03 found 296.2). **EA:** C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (295.11 g/mol): C 29.15 (calc. 28.49), H 1.44 (1.37), N 13.50 (14.24). **DSC:** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p., 162 °C; b.p., 216 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 168 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, ESD > 0.1 J, Korngröße 500-1000 μm.

**1H-(1H,1H,5H-Octafluorpentyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (58)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 5.60 (t, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> = 16.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.10 (tt, 1H, <sup>2</sup>*J*<sub>FH</sub> = 50.1 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> = 5.5 Hz, CF<sub>2</sub>H), 8.82 (s, 1H, NC<sub>Ring</sub>HC<sub>Ring</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 48.8 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 22.2 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 108.5 (tt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 251.6 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 31.3 Hz, CF<sub>2</sub>H), 110.8 (m, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), 110.9 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 114.8 (tt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 257.2 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 31.2 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 131.7 (s, C<sub>Ring</sub>H), 140.6 (s, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H), 161.8 (s, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 48.8 (t, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 147.6 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 108.5 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 201.9 Hz, CF<sub>2</sub>H), 110.8 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 7.1 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), 110.9 (s, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 114.8 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 131.7 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 202.6 Hz, C<sub>Ring</sub>H), 140.6 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 9.7 Hz, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H), 161.8 (s, C<sub>Ring</sub>CO<sub>2</sub>H). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -116.64 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.67 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -129.56 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), -138.77 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H). **IR (ATR):** ν = 3112 (m), 3035 (m), 2984 (m), 2649 (w), 2567 (w), 2114 (w), 1686 (vs), 1558 (m), 1465 (w), 1436 (m), 1412 (w), 1404 (w), 1351 (w), 1312 (m), 1270 (m), 1258 (s), 1231 (s), 1214 (m), 1163 (vs), 1123 (vs), 1083 (s), 1046 (vs), 1002 (w), 927 (m), 876 (m), 804 (m), 784 (m), 766 (m), 712 (w), 698 (w), 680 (m), 630 (w). **Massenspektrometrie:** *m/z* (DCI+): 328.2 [M+H<sup>+</sup>], 284.2, 262.2, 229.4, 173.3, 151.2, 113.2, 57.1, 39.1; C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>F<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (328.03 found 328.2). **EA:** C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>F<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (327.13 g/mol): C 30.71 (calc. 29.37), H 1.81 (1.54), N 12.54 (12.85). **DSC:** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p., 148 °C; d.p., 258 °C.

**Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, Korngröße 500-1000 µm.

***Calciumbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat)·3 H<sub>2</sub>O***  
***(59 · 3 H<sub>2</sub>O)***

1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (0.88 mmol, 0.200 g) wird zusammen mit Calciumhydroxid (0.44 mmol, 0.033 g) in Wasser (5 mL) unter Erhitzen vollständig gelöst. Das Produkt kristallisiert im Ansatz durch den Anstieg der Substratkonzentration bei Verdampfen des Wassers bei Raumdruck als farblose Kristalle aus.

**EA:** C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>CaF<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (546.34 g/mol): C 25.47 (calc. 26.38), H 2.32 (2.58), N 14.86 (15.38).

***Kupferbis(1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat)·2 EtOH***  
***(60 · 2 EtOH)***

1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (0.55 mmol, 0.125 g) wird zusammen mit Kupfernitrat-Trihydrat (0.28 mmol, 0.068 g) in Wasser (5 mL) unter Erhitzen vollständig gelöst. Aus Wasser können keine für eine Messung brauchbaren Kristalle gewonnen werden. Durch Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt als blaue Kristalle erhalten.

**EA:** C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>CuF<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (607.90 g/mol): C 26.70 (calc. 31.61), H 2.11 (3.32), N 15.87 (13.82).

***Natrium-1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat · 2 H<sub>2</sub>O (61 · 2 H<sub>2</sub>O)***

1H-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (0.55 mmol, 0.125 g) wird in 0.1M Natronlauge (0.55 mmol, 5.5 mL) unter Erhitzen gelöst. Durch Umkristallisation aus Methanol wird das Produkt als farblose Kristalle erhalten.

**EA:** C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>F<sub>4</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>4</sub> (285.13 g/mol): C 27.43 (calc. 25.27), H 2.12 (2.83), N 15.97 (14.74).

## 9.5 Synthese von fluorierten 1*H*-(1*H*,1*H*-Alkyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazolen

Es werden sukzessive das entsprechende fluorierte 1*H*,1*H*-Alkylazid (0.004 mol), Propargylalkohol (0.0044 mol, 0.247 g), Triethylamin (0.0088 mol, 0.890 g), Acetonitril (5.33 mL), Wasser (10.67 mL) und Kupfer(I)-iodid (0.04 mmol, 8 mg) zusammengegeben. Der Ansatz wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser (14 mL) verdünnt und mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung (20 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum und Hochvakuum wird das Produkt als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 55% ((1*H*-(1*H*,1*H*,3*H*-Tetrafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol, 30% ((1*H*-(1*H*,1*H*-Pentafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol, 77% 1*H*-(1*H*,1*H*-Heptafluorbutyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol und 67% (1*H*-(1*H*,1*H*,5*H*-Octafluorpentyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol erhalten.

### 1*H*-(1*H*,1*H*,3*H*-Tetrafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (62)

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  4.51 (d, 2H,  $^3J_{HH} = 5.8$  Hz, CH<sub>2</sub>OH), 5.21 (t, 2H,  $^3J_{FH} = 15.7$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 5.25 (t, 1H,  $^3J_{HH} = 5.8$  Hz, CH<sub>2</sub>OH), 6.59 (tt, 1H,  $^2J_{FH} = 51.9$  Hz,  $^3J_{FH} = 4.7$  Hz, CF<sub>2</sub>H), 8.01 (s, 1H, NC<sub>Ring</sub>HC<sub>Ring</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  48.7 (t,  $^2J_{CF} = 24.0$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 55.4 (s, CH<sub>2</sub>OH), 109.9 (tt,  $^1J_{CF} = 248.2$  Hz,  $^2J_{CF} = 33.6$  Hz, CF<sub>2</sub>H), 114.7 (tt,  $^1J_{CF} = 250.2$  Hz,  $^2J_{CF} = 26.8$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 125.2 (s, C<sub>Ring</sub>H), 148.9 (s, C<sub>Ring</sub>CH<sub>2</sub>OH). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  48.7 (t,  $^1J_{CH} = 145.1$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 55.4 (td,  $^1J_{CH} = 141.7$  Hz,  $^2J_{CH} = 2.7$  Hz, CH<sub>2</sub>OH), 109.9 (d,  $^1J_{CH} = 198.3$  Hz, CF<sub>2</sub>H), 114.7 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 125.2 (d,  $^1J_{CH} = 197.4$  Hz, C<sub>Ring</sub>H), 148.9 (m, C<sub>Ring</sub>CH<sub>2</sub>OH). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -17.3 (s, N3), -27.6 (s, N2), -152.4 (s, N1). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -121.94 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -138.32 (dt, 2F,  $^2J_{FH} = 51.9$  Hz,  $^3J_{FF} = 4.9$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H). **IR (ATR)**:  $\nu = 3248$  (m), 3163 (w), 3096 (w), 3018 (w), 2963 (m), 2904 (w), 2620 (w), 1734 (w), 1685 (w), 1556 (w), 1460 (w), 1432 (w), 1411 (w), 1391 (w), 1352 (w), 1258 (s), 1240 (m), 1225 (m), 1152 (w), 1088 (s), 1071 (vs), 1035 (vs), 1010 (vs), 949 (w), 928 (w), 834 (m), 798 (s), 763 (m), 724 (m), 676 (m), 640 (w). **Massenspektrometrie**: *m/z* (DEI<sup>+</sup>): 213.1 [M], 194.1, 168.1, 142.1, 134.1, 95.1, 84.1, 51.1, 42.1, 28.1; C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>F<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O (213.05 found 213.1). **EA**: C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>F<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O (213.13 g/mol): C 33.93 (calc. 33.81), H 3.66 (3.31), N 17.36 (19.72). **DSC**: (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p., 90 °C; d.p., 228 °C. **Sensitivitätsdaten**: Reibeempfindlichkeit > 324 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J.

**1H-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (63)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  4.52 (d, 2H,  $^3J_{HH} = 5.8$  Hz, CH<sub>2</sub>OH), 5.27 (t, 1H,  $^3J_{HH} = 5.8$  Hz, CH<sub>2</sub>OH), 5.51 (t, 2H,  $^3J_{FH} = 15.4$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 8.06 (s, 1H, NC<sub>Ring</sub>HC<sub>Ring</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  48.1 (t,  $^2J_{CF} = 24.0$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 55.3 (s, CH<sub>2</sub>OH), 112.6 (tq,  $^1J_{CF} = 255.4$  Hz,  $^2J_{CF} = 38.3$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 118.7 (qt,  $^1J_{CF} = 286.6$  Hz,  $^2J_{CF} = 34.5$  Hz, CF<sub>3</sub>), 125.3 (s, C<sub>Ring</sub>H), 149.1 (s, C<sub>Ring</sub>CH<sub>2</sub>OH). **<sup>19</sup>F}****<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  48.1 (t,  $^1J_{CH} = 146.7$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 55.3 (t,  $^1J_{CH} = 141.9$  Hz, CH<sub>2</sub>OH), 112.6 (t,  $^2J_{CH} = 3.8$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 118.7 (s, CF<sub>3</sub>), 125.3 (d,  $^1J_{CH} = 198.4$  Hz, C<sub>Ring</sub>H), 149.1 (m, C<sub>Ring</sub>CH<sub>2</sub>OH). **<sup>15</sup>N-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -16.0 (s, N3), -26.0 (s, N2), -153.4 (s, N1). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -83.73 (s, 3F, CF<sub>3</sub>), -120.21 (t, 2F,  $^3J_{FH} = 15.4$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>). **IR (ATR):**  $\nu = 3282$  (m), 3170 (w), 3025 (w), 2997 (w), 2963 (w), 2885 (w), 2804 (w), 2454 (w), 2373 (w), 1738 (w), 1642 (w), 1564 (w), 1464 (w), 1454 (w), 1443 (w), 1414 (w), 1368 (w), 1333 (m), 1260 (m), 1234 (m), 1192 (vs), 1170 (m), 1147 (m), 1120 (w), 1100 (m), 1085 (w), 1066 (m), 1032 (s), 1015 (s), 962 (w), 935 (w), 862 (w), 821 (w), 811 (m), 789 (m), 753 (w), 713 (m), 676 (w), 628 (w). **Massenspektrometrie:** *m/z* (DCI+): 232.2 [M+H<sup>+</sup>], 212.2, 186.2, 160.1, 142.3, 57.1, 43.1; C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>F<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (232.05 found 232.2). **EA:** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>F<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O (231.12 g/mol): C 31.53 (calc. 31.18), H 2.09 (2.62), N 18.15 (18.18). **DSC:** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p., 74 °C; d.p., 219 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 240 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, Korngröße 500-1000  $\mu$ m.

**1H-(1H,1H-Heptafluorbutyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (64)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  4.52 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 5.26 (s, br, 1H, CH<sub>2</sub>OH), 5.54 (t, 2H,  $^3J_{FH} = 15.9$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 8.07 (s, 1H, NC<sub>Ring</sub>HC<sub>Ring</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  48.2 (t,  $^2J_{CF} = 23.0$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 55.3 (s, CH<sub>2</sub>OH), 108.7 (m, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 114.5 (tt,  $^1J_{CF} = 256.9$  Hz,  $^2J_{CF} = 31.6$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 117.7 (qt,  $^1J_{CF} = 288.5$  Hz,  $^2J_{CF} = 33.6$  Hz, CF<sub>3</sub>), 125.5 (s, C<sub>Ring</sub>H), 149.1 (s, C<sub>Ring</sub>CH<sub>2</sub>OH). **<sup>19</sup>F}****<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  48.2 (t,  $^1J_{CH} = 146.1$  Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 55.3 (t,  $^1J_{CH} = 142.2$  Hz, CH<sub>2</sub>OH), 108.7 (s, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 114.5 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 117.7 (s, CF<sub>3</sub>), 125.5 (d,  $^1J_{CH} = 198.0$  Hz, C<sub>Ring</sub>H), 149.1 (m, C<sub>Ring</sub>CH<sub>2</sub>OH). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO):  $\delta$  -80.75 (t, 3F,  $^3J_{FF} = 9.5$  Hz, CF<sub>3</sub>), -117.48 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -127.49 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). **IR (ATR):**  $\nu = 3305$  (m), 3168 (w), 3116 (w), 3004 (w), 2966 (w), 2884 (w), 1729 (w), 1687 (w), 1563 (w), 1456 (w), 1421 (w), 1356 (m), 1334 (m), 1287 (w), 1215 (vs), 1170 (s), 1123 (s), 1101 (s), 1064 (m), 1030 (s), 1014 (m), 968 (m), 935 (m), 822 (w), 809 (m), 777 (w), 753 (w), 726 (w), 712 (m), 676 (w), 618 (w). **Massenspektrometrie:** *m/z* (DEI+): 281.1 [M], 252.2, 236.1, 210.1, 190.1, 184.1, 134.1, 119.1, 113.1, 84.1, 69.1, 42.1, 41.1; C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O (281.04 found 281.1). **EA:** C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O (281.13 g/mol): C 31.69 (calc. 29.91), H 2.32 (2.15), N 14.82 (14.95). **DSC:** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p., 78 °C; d.p., 231 °C.

**1H-(1H,1H,5H-Octafluoropentyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (65)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 4.52 (d, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, CH<sub>2</sub>OH), 5.27 (t, 1H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, CH<sub>2</sub>OH), 5.47 (t, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> = 16.2 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 7.05 (tt, 1H, <sup>2</sup>*J*<sub>FH</sub> = 50.3 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>FH</sub> = 5.5 Hz, CF<sub>2</sub>H), 8.06 (s, 1H, NC<sub>Ring</sub>HC<sub>Ring</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 48.5 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 22.5 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 55.3 (s, CH<sub>2</sub>OH), 108.5 (tt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 251.5 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 30.4 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), 110.7 (m, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), 110.9 (m, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 115.0 (tt, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 257.2 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 32.4 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 125.5 (s, C<sub>Ring</sub>H), 149.0 (s, C<sub>Ring</sub>CH<sub>2</sub>OH). **{<sup>19</sup>F}<sup>13</sup>C-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ 48.5 (t, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 146.4 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 55.3 (t, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 141.8 Hz, CH<sub>2</sub>OH), 108.5 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 201.8 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), 110.7 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 7.2 Hz, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), 110.9 (s, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 115.0 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CH</sub> = 2.5 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 125.5 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub> = 198.0 Hz, C<sub>Ring</sub>H), 149.0 (m, C<sub>Ring</sub>CH<sub>2</sub>OH). **<sup>19</sup>F-NMR** (*d*<sub>6</sub> DMSO): δ -116.93 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -124.94 (m, 2F, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -129.81 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), -138.96 (m, 2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H). **IR (ATR):** ν = 3296 (m), 3163 (w), 3111 (w), 3004 (w), 2966 (w), 2884 (w), 2775 (w), 2119 (w), 1731 (w), 1687 (w), 1644 (w), 1565 (w), 1403 (w), 1360 (w), 1333 (w), 1314 (w), 1235 (m), 1162 (vs), 1124 (vs), 1098 (s), 1082 (s), 1064 (m), 1030 (s), 1014 (s), 967 (w), 935 (w), 900 (w), 882 (w), 809 (s), 763 (m), 731 (w), 709 (m), 671 (w), 623 (w). **Massenspektrometrie:** *m/z* (DEI+): 313.1 [M], 268.1, 242.1, 236.1, 216.1, 145.1, 134.1, 84.1, 51.1, 42.1; C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O (313.05 found 313.1). **EA:** C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O (313.15 g/mol): C 31.24 (calc. 30.68), H 2.25 (2.25), N 13.44 (13.42). **DSC:** (5°C/min, Stickstoffatmosphäre): m.p., 73 °C; d.p., 221 °C. **Sensitivitätsdaten:** Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J, ESD > 0.5 J, Korngröße 500-1000 µm.

## 10 ANHANG

### 10.1 Abkürzungen

°C	Grad Celsius
%ig	prozentig
Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
a.u.	willkürliche Einheit (arbitrary unit)
bzw.	beziehungsweise
cm	Zentimeter
$\delta$	chemische Verschiebung
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differentialkalorimetrie
ESD	Elektrostatische Entladung (electro-static discharge)
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	Joule
K	Kelvin
M	molar
mg	Milligramm ( $10^{-3}$ g)
MHz	Megahertz ( $10^6$ Hz)
min	Minute
mL	Milliliter ( $10^{-3}$ L)
$\mu$ m	Mikrometer ( $10^{-6}$ m)
mmol	Millimol ( $10^{-3}$ mol)
mol	Mol
MTV	Magnesium/Teflon/Viton
N	Newton
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
<i>p</i>	para
ppm	parts per million ( $10^{-6}$ )
S <sub>N</sub> 2	bimolekulare nucleophile Substitution
w, m, s, vs	schwach (weak), mittel (medium), stark (strong), sehr stark (very strong)

## 10.2 Daten der Kristallstrukturanalyse

**Tabelle 37: Kristalldaten von Natrium-5-trifluormethyltetrazolat Semihydrat ( $1 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ ), Ammonium-5-trifluormethyltetrazolat (4) und Ammonium-5-pentafluorethyltetrazolat Semihydrat ( $5 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ ).**

Verbindung	$1 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$	4	$5 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{N}_4\text{NaO}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_3\text{N}_5$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{N}_{10}\text{O}$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	178.07	155.10	428.24
Temperatur [K]	200	200	100
Kristallgröße [mm]	$0.18 \times 0.12 \times 0.08$	$0.35 \times 0.15 \times 0.15$	$0.25 \times 0.10 \times 0.05$
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$C2/m$	$P21/n$	$P-1$
$a$ [Å]	18.8588(6)	7.5775(3)	7.2906(5)
$b$ [Å]	7.1857(2)	11.5105(4)	10.7201(7)
$c$ [Å]	9.3731(3)	13.9067(7)	11.6226(8)
$\alpha$ [°]	90	90	108.503(6)
$\beta$ [°]	102.938(3)	102.758(3)	102.301(6)
$\gamma$ [°]	90	90	95.202(5)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1237.94(7)	1183.01(9)	829.27(10)
$Z$	8	8	2
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1.9107(1)	1.7415(2)	1.7150(2)
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.262	0.188	0.197
$F(000)$	704	624	428
$\theta$ -Bereich [°]	3.92 – 26.50	3.83 – 33.67	3.75 – 25.00
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23$ $-9 \leq k \leq 9$ $-11 \leq l \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11$ $-16 \leq k \leq 14$ $-19 \leq l \leq 21$	$-8 \leq h \leq 8$ $-12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$
gesammelte Reflexe	6556	9430	7581
davon unabhängig	1376 ( $R_{\text{int}} = 0.0402$ )	2440 ( $R_{\text{int}} = 0.0464$ )	2911 ( $R_{\text{int}} = 0.0212$ )
davon beobachtet	1104	1278	2185
$R1, wR2$ ( $2\sigma$ )	0.0342, 0.0903	0.0359, 0.0690	0.0453, 0.1257
$R1, wR2$ (alle)	0.0438, 0.0962	0.0885, 0.0809	0.0615, 0.1367
Daten/Restr./Param.	1376/1/132	2440/0/213	2911/0/284
GOOF $F^2$	1.079	0.859	1.057
Restdichten [ $\text{e}/\text{Å}^3$ ]	0.364/-0.461	0.207/-0.256	0.614/-0.481

**Tabelle 38: Kristalldaten von Ammonium-5-heptafluorpropyltetrazolat Semihydrat ( $6 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ ), Guanidinium-5-trifluormethyltetrazolat (7) und Guanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (8).**

Verbindung	$6 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$	7	8
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_{14}\text{N}_8\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_7$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_5\text{N}_7$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	528.26	197.12	247.16
Temperatur [K]	200	100	100
Kristallgröße [mm]	$0.25 \times 0.20 \times 0.05$	$0.35 \times 0.25 \times 0.10$	$0.30 \times 0.30 \times 0.05$
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P-1$	$\text{Ama}2$	$\text{Ama}2$
$a$ [Å]	7.2497(5)	8.6863(4)	8.6833(4)
$b$ [Å]	11.581(1)	18.8199(4)	21.9935(6)
$c$ [Å]	12.768(1)	4.6245(2)	4.8221(2)
$\alpha$ [°]	84.803(7)	90	90
$\beta$ [°]	76.136(6)	90	90
$\gamma$ [°]	78.738(6)	90	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1019.7(1)	755.99(5)	920.91(6)
$Z$	2	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1.7205(2)	1.7320(1)	1.7827(1)
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.206	0.175	0.193
$F(000)$	524	400	496
$\theta$ -Bereich [°]	3.68 – 25.00	4.33 – 26.45	3.71 – 26.49
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 15$	$-10 \leq h \leq 10$ $-23 \leq k \leq 23$ $-5 \leq l \leq 5$	$-10 \leq h \leq 10$ $-27 \leq k \leq 27$ $-6 \leq l \leq 6$
gesammelte Reflexe	9495	3720	4748
davon unabhängig	3597 ( $R_{\text{int}} = 0.0461$ )	470 ( $R_{\text{int}} = 0.0378$ )	1023 ( $R_{\text{int}} = 0.1133$ )
davon beobachtet			
$R1, wR2$ ( $2\sigma$ )	0.0843, 0.2293	0.0341, 0.0930	0.0405, 0.0963
$R1, wR2$ (alle)	0.1611, 0.2677	0.0354, 0.0944	0.0488, 0.1016
Daten/Restr./Param.	3597/0/338	470/1/79	1023/1/94
GOOF $F^2$	0.926	1.098	1.010
Restdichten [ $\text{e}/\text{Å}^3$ ]	1.107/-0.445	0.206/-0.270	0.241/-0.232

**Tabelle 39: Kristalldaten von Guanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat (9), Aminoguanidinium-5-trifluormethyl-tetrazolat (10) und Aminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (11).**

Verbindung	9	10	11
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> F <sub>7</sub> N <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> F <sub>3</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> F <sub>5</sub> N <sub>8</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	297.137	212.14	262.18
Temperatur [K]	100	150	200
Kristallgröße [mm]	0.30 × 0.30 × 0.10	0.30 × 0.20 × 0.20	0.35 × 0.15 × 0.25
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	10.0223(3)	4.6563(3)	11.9518(5)
<i>b</i> [Å]	9.0252(3)	12.3876(6)	10.4019(4)
<i>c</i> [Å]	23.3167(8)	15.1828(7)	15.7656(7)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	94.583(5)	96.961(4)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2109.1(1)	872.95(8)	1945.6(1)
<i>Z</i>	8	4	8
$\rho_{calc}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.8716(1)	1.6141(2)	1.7902(1)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.212	0.160	0.191
<i>F</i> (000)	1184	432	1056
$\theta$ -Bereich [°]	4.01 – 26.50	4.25 – 26.49	3.83 – 26.49
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
gesammelte Reflexe	20549	4560	9681
davon unabhängig	2178 ( <i>R<sub>int</sub></i> = 0.0321)	1800 ( <i>R<sub>int</sub></i> = 0.0290)	1998 ( <i>R<sub>int</sub></i> = 0.0385)
davon beobachtet	1684	1028	1281
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0258, 0.0611	0.0329, 0.0756	0.0322, 0.0741
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle)	0.0390, 0.0678	0.068, 0.0841	0.0637, 0.0870
Daten/Restr./Param.	2178/0/196	1800/0/155	1998/0/182
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1.023	0.869	0.989
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0.281/-0.244	0.197/-0.144	0.180/-0.198

**Tabelle 40: Kristalldaten von Diaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat (13), Diaminoguanidinium-5-pentafluorethyltetrazolat (14) und Diaminoguanidinium-5-heptafluorpropyltetrazolat (15).**

Verbindung	13	14	15
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> N <sub>9</sub>	C 277.159 H <sub>8</sub> F <sub>5</sub> N <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> F <sub>7</sub> N <sub>9</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	227.15	277.16	327.17
Temperatur [K]	100	200	200
Kristallgröße [mm]	0.35 × 0.20 × 0.05	0.40 × 0.15 × 0.15	0.35 × 0.20 × 0.05
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	<i>Pccn</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	27.7367(7)	30.108(1)	6.7301(5)
<i>b</i> [Å]	9.4603(3)	30.1079(13)	8.6253(7)
<i>c</i> [Å]	6.9834(2)	7.7028(4)	11.8202(9)
$\alpha$ [°]	90	90	100.320(6)
$\beta$ [°]	90	90	105.238(7)
$\gamma$ [°]	90	90	105.601(7)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1832.43(9)	2201.3(2)	614.16(8)
<i>Z</i>	8	8	2
$\rho_{calc}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.64677(8)	1.6726(1)	1.7692(2)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.162	0.176	0.195
<i>F</i> (000)	928	1120	328
$\theta$ -Bereich [°]	3.70 – 26.00	3.97 – 26.99	3.71 – 26.00
Indexbereich	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 34 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-38 ≤ <i>h</i> ≤ 38 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
gesammelte Reflexe	21006	21828	6318
davon unabhängig	1806 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0548)	2396 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0438)	2415 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0242)
davon beobachtet	1142	1331	1414
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0337, 0.0780	0.0440, 0.1154	0.0380, 0.0911
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle)	0.0596, 0.0893	0.0883, 0.1422	0.0687, 0.1038
Daten/Restr./Param.	1806/0/169	2396/0/233	2415/0/222
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	0.977	1.046	0.947
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0.231/-0.198	0.289/-0.239	0.244/-0.244

**Tabelle 41: Kristalldaten von Triaminoguanidinium-5-trifluormethyltetrazolat Monohydrat ( $16 \cdot H_2O$ ), Melaminium-5-trifluormethyltetrazolat Monohydrat Monomethanol ( $19 \cdot H_2O \cdot MeOH$ ) und Melaminium-5-pentafluorethyltetrazolat Dihydrat ( $20 \cdot 2 H_2O$ ).**

Verbindung	$16 \cdot H_2O$	$19 \cdot H_2O \cdot MeOH$	$20 \cdot 2 H_2O$
Summenformel	$C_3H_{11}F_3N_{10}O$	$C_6H_{13}F_3N_{10}O_2$	$C_6H_{11}F_5N_{10}O_2$
Molmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	260.22	314.26	350.25
Temperatur [K]	100	150	200
Kristallgröße [mm]	$0.30 \times 0.20 \times 0.15$	$0.35 \times 0.30 \times 0.10$	$0.30 \times 0.30 \times 0.05$
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	7.689(1)	4.7293(2)	4.9346(3)
<i>b</i> [Å]	8.145(1)	8.1461(4)	8.4230(6)
<i>c</i> [Å]	8.484(1)	18.0251(8)	16.912(1)
$\alpha$ [°]	86.12(1)	90.444(4)	92.959(6)
$\beta$ [°]	75.26(1)	92.601(4)	90.632(5)
$\gamma$ [°]	83.61(1)	104.056(4)	106.068(6)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	510.2(1)	672.81(5)	674.32(8)
<i>Z</i>	2	2	2
$\rho_{calc}$ [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.6935(4)	1.5513(1)	1.6560(2)
$\mu$ [ $mm^{-1}$ ]	0.166	0.146	0.176
<i>F</i> (000)	268	324	356
$\theta$ -Bereich [°]	3.85 – 26.00	4.22 – 26.50	4.29 – 26.50
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 10$ $-10 \leq l \leq 6$	$-5 \leq h \leq 5$ $-10 \leq k \leq 10$ $-22 \leq l \leq 22$	$-4 \leq h \leq 6$ $-10 \leq k \leq 9$ $-21 \leq l \leq 21$
gesammelte Reflexe	2667	9160	4777
davon unabhängig	2002 ( $R_{int} = 0.0151$ )	2741 ( $R_{int} = 0.0440$ )	2780 ( $R_{int} = 0.0205$ )
davon beobachtet	1483	1597	1753
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( $2\sigma$ )	0.0322, 0.0805	0.0385, 0.0712	0.0471, 0.1302
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle)	0.0436, 0.0842	0.0913, 0.0808	0.0740, 0.1396
Daten/Restr./Param.	2002/0/226	2741/0/231	2780/0/236
GOOF $F^2$	1.009	0.872	0.955
Restdichten [ $e/\text{Å}^3$ ]	0.195/-0.285	0.180/-0.231	0.503/-0.398

**Tabelle 42: Kristalldaten von Melaminium-5-heptafluorpropyltetrazolat Monohydrat Monoethanol (21 · H<sub>2</sub>O · EtOH), Calciumbis(5-pentafluorethyltetrazolat) Dohydrat Tetramethanol (26 · 2 H<sub>2</sub>O · 4 CH<sub>3</sub>OH) und 5-(4-Trifluormethylphenyl)tetrazol (31).**

Verbindung	21 · H <sub>2</sub> O · EtOH	26 · 2 H <sub>2</sub> O · 4 CH <sub>3</sub> OH	31
Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> F <sub>7</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> CaF <sub>10</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	428.31	578.42	214.16
Temperatur [K]	200	200	100
Kristallgröße [mm]	0.15 × 0.15 × 0.10	0.45 × 0.35 × 0.15	0.30 × 0.15 × 0.05
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>Pbcm</i>
<i>a</i> [Å]	4.9811(3)	9.5390(4)	4.6685(2)
<i>b</i> [Å]	9.1480(5)	10.0094(4)	18.3655(8)
<i>c</i> [Å]	19.117(1)	14.5536(8)	9.7203(4)
$\alpha$ [°]	94.953(5)	81.447(4)	90
$\beta$ [°]	94.202(5)	71.039(4)	90
$\gamma$ [°]	96.179(4)	78.687(4)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	859.80(9)	1283.2(1)	833.41(6)
<i>Z</i>	2	2	4
$\rho_{calc}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.6544(2)	1.4970(1)	1.7068(1)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.171	0.356	0.157
<i>F</i> (000)	436	588	432
$\theta$ -Bereich [°]	3.75 – 26.50	3.78 – 26.50	4.19 – 26.50
Indexbereich	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 5	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5
	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 23
	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gesammelte Reflexe	6042	9467	7681
davon unabhängig	3223 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0816)	5019 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0353)	913 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0806)
davon beobachtet	1687	2822	659
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0.1541, 0.1532	0.0664, 0.1478	0.0702, 0.1186
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0.2431, 0.1737	0.1328, 0.1709	0.1032, 0.1344
Daten/Restr./Param.	3223/0/313	5019/0/348	913/0/88
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1.274	1.038	1.070
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0.304/-0.358	0.506/-0.307	0.472/-0.439

**Tabelle 43: Kristalldaten von Ammonium-5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazolat (34), 1H,1H-Trifluorethyltoluolsulfonat (42) und 1H,1H-Pentafluorpropyltoluolsulfonat (43).**

Verbindung	34	42	43
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> F <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	231.19	254.22	304.23
Temperatur [K]	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0.23 × 0.18 × 0.04	0.4 × 0.4 × 0.1	0.35 × 0.3 × 0.2
Farbe, Habitus	farblose Platte	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> [Å]	22.181(4)	9.8154(6)	10.8947(6)
<i>b</i> [Å]	7.062(1)	5.2643(3)	5.4114(3)
<i>c</i> [Å]	13.362(3)	21.711(1)	20.6737(14)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	104.07(3)	90.895(4)	93.216(6)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2030.1(8)	1121.7(1)	1216.9(1)
<i>Z</i>	8	4	4
$\rho_{calc}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.5129(6)	1.5055(1)	1.664(2)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.138	0.318	0.332
<i>F</i> (000)	944	520	616
$\theta$ -Bereich [°]	3.14 – 26.50	3.75 – 26.50	3.74 – 28.77
Indexbereich	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
gesammelte Reflexe	7177	4873 ( <i>R<sub>int</sub></i> = 0.0408)	9492 ( <i>R<sub>int</sub></i> = 0.0421)
davon unabhängig	2103 ( <i>R<sub>int</sub></i> = 0.0409)	2305	2512
davon beobachtet	1687	1476	1497
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0.0431, 0.1215	0.0632, 0.1744	0.0350, 0.0674
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0.0549, 0.1307	0.0954, 0.1865	0.0732, 0.0734
Daten/Restr./Param.	2103/0/206	2305/0/169	2512/0/208
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1.131	1.032	0.850
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0.234/-0.214	0.577/-0.481	0.242/-0.226

**Tabelle 44: Kristalldaten von 1H,1H-Heptafluorbutyltoluolsulfonat (44), Calciumbis(1-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat)-Trihydrat (59 · 3H<sub>2</sub>O) und Kupferbis(1-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat)-Diethanolat (60 · 2 EtOH).**

Verbindung	44	59 · 3 H <sub>2</sub> O	60 · 2 EtOH
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> F <sub>7</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> CaF <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Cu <sub>0.50</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	354.24	546.37	303.95
Temperatur [K]	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0.55 x 0.2 x 0.02	0.2 x 0.15 x 0.05	0.2 x 0.2 x 0.03
Farbe, Habitus	Farblose Platten	farblose Platte	blaue Platte
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P-1	P2 <sub>1</sub> /c
a [Å]	32.251(3)	8.6107(4)	13.7508(5)
b [Å]	5.334(9)	9.4025(6)	9.0793(4)
c [Å]	21.715(4)	13.6220(6)	10.0673(3)
α [°]	90	78.768(4)	90
β [°]	131.573(13)	78.869(4)	108.054(4)
γ [°]	90	73.494(4)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2795(5)	1025.98(9)	1195.00(8)
Z	8	2	4
ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.684(2)	1.7686(2)	1.6839(1)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.321	0.428	1.021
F(000)	1424	552	610
θ-Bereich [°]	3.75 – 24.99	4.08 – 26.50	4.26 – 26.49
Indexbereich	-25 ≤ h ≤ 38	-10 ≤ h ≤ 10	-16 ≤ h ≤ 17
	-6 ≤ k ≤ 6	-11 ≤ k ≤ 11	-11 ≤ k ≤ 10
	-25 ≤ l ≤ 23	-17 ≤ l ≤ 17	-8 ≤ l ≤ 12
gesammelte Reflexe	5480 (R <sub>int</sub> = 0.1048)	10929 (R <sub>int</sub> = 0.0291)	5311 (R <sub>int</sub> = 0.0252)
davon unabhängig	2411	4242	2466
davon beobachtet	1134	2886	1690
R1, wR2 (2σ)	0.0905, 0.1990	0.0768, 0.2088	0.0335, 0.0824
R1, wR2 (alle)	0.1231, 0.1476	0.1048, 0.2233	0.0515, 0.0855
Daten/Restr./Param.	2411/0/199	4242/0/339	2466/0/205
GOOF F <sup>2</sup>	1.032	1.133	0.911
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0.323/-0.407	1.253/-0.806	0.718/-0.212

**Tabelle 45: Kristalldaten von Natrium-1-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylat-Dihydrat (61 · 2 H<sub>2</sub>O), (1-(1H,1H,3H-Tetrafluorpropyl)-1,2,3-triazol-4-yl)-Methanol (62) und 1H-(1H,1H-Pentafluorpropyl)-4-hydroxymethan-1,2,3-triazol (63).**

Verbindung	61 · 2 H <sub>2</sub> O	62	63
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> F <sub>8</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> F <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	570.29	213.15	231.14
Temperatur [K]	200	200	123
Kristallgröße [mm]	1.2 x 0.4 x 0.3	0.4 x 0.3 x 0.25	0.4 x 0.3 x 0.02
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farblose Platte
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	5.7732(6)	6.3374(4)	5.6799(7)
<i>b</i> [Å]	10.809 (1)	7.9386(6)	6.2169(8)
<i>c</i> [Å]	17.4249(18)	9.3498(7)	12.9328(19)
$\alpha$ [°]	89.369(8)	106.206(6)	97.09(1)
$\beta$ [°]	85.635(8)	95.623(5)	93.66(1)
$\gamma$ [°]	89.967(8)	109.369(6)	95.92(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1084.17(19)	416.60(5)	449.4(1)
<i>Z</i>	2	2	2
$\rho_{calc}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.747(2)	1.6992(2)	1.7081(4)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.216	0.178	0.188
<i>F</i> (000)	576	216	232
$\theta$ -Bereich [°]	4.25 – 25.50	4.16 – 26.50	4.29 – 26.50
Indexbereich	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gesammelte Reflexe	7028 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0415)	6502 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0223)	6665 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0585)
davon unabhängig	3941	1712	1841
davon beobachtet	2379	1353	1044
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2 $\sigma$ )	0.0683, 0.1833	0.0318, 0.0809	0.0490, 0.1109
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle)	0.1071, 0.2017	0.0416, 0.0837	0.0981, 0.1223
Daten/Restr./Param.	3941/0/389	1712/0/155	1841/0/160
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1.002	1.087	0.918
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0.526/-0.396	0.194/-0.222	0.237/-0.271

## 10.3 Literatur

- <sup>1</sup> J. Akhavan, *Chemistry of Explosives*, 2. Auflage, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2004**.
- <sup>2</sup> H. Bircher, *Chimia*, **2004**, 58, 355.
- <sup>3</sup> J. Mathieu, H. Stucki, *Chimia*, **2004**, 58, 383.
- <sup>4</sup> T. Hammerl, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.
- <sup>5</sup> M. J. Rossi, J. C. Bottaro, D. F. McMillen, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1993**, 25, 549.
- <sup>6</sup> R. J. Schmitt, J. C. Bottaro, P. E. Penwell, D. C. Bomberger, *PCT Int. Appl.*, **1993**, 38.
- <sup>7</sup> T. M. Klapötke, D. M. P. Mingos, *High Energy Density Materials*, Structure and Bonding, Vol. 125, Springer, Berlin, **2007**.
- <sup>8</sup> T. M. Klapötke, *Chemie der Hochenergetischen Materialien*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2009**, pp. 17-62.
- <sup>9</sup> B. E. Douda, *Genesis of Infrared Decoy Flares: The Early Years from 1950 into the 1970's*, 1<sup>st</sup> Edition, NAVAIR Public Release, **2009**.
- <sup>10</sup> K. Stahl, G. Migosa, *Infrarottechnik*, Hüftig Verlag, Heidelberg, **1980**, p. 159.
- <sup>11</sup> J. S. Accetta, D. L. Shumaker, *The Infrared and Elektro-Optical Systems Handbook, Vol. 5, Passive Electro-Optical Systems*, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, **1996**, pp. 220.
- <sup>12</sup> S. P. Mahulikar, H. R. Sonawane, g. Arvind Rao, *Progress in Aerospace Sciences* **2007**, 43, 218.
- <sup>13</sup> D. B. Nielson, *US Patent, US 0117242*, **2002**.
- <sup>14</sup> E.-C. Koch, Propellants, Explos., Pyrotech. **2001**, 26, 3.
- <sup>15</sup> G. T. Hahn, P. G. Rivette, R. G. Welden, *US Patent, US 5679921*, **1997**.
- <sup>16</sup> J. A. Boyd, D. B. Harris, D. D. King, H. W. Welch, M. D. Earle, *Electronical Countermeasurements*, Peninsula Publishing, Los Altos Hill **1978**, pp. 22-31.
- <sup>17</sup> W. E. Kaskan, R. C. Millikan, *VIIIth International Combustion Symposium*, Pasadena **1960**, pp. 262-275.
- <sup>18</sup> J. Wendlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1981**, p. 138.
- <sup>19</sup> K. J. Smit, R. J. Hancox, D. J. Hatt, S. P. Murphy, L. V. De Yong, *Appl. Spectrosc.* **1997**, 51, 1400.
- <sup>20</sup> D. Herbage, S. L. Salvesen, *US Patent, US 5472533*, **1995**.
- <sup>21</sup> A. Ase, A. Snelson, *22<sup>nd</sup> International Pyrotechnics Seminar*, Fort Collins, Colorado, USA **1996**, p. 711.
- <sup>22</sup> K. J. Smit, L. V. DeYong, R. Gray, *21<sup>st</sup> International Pyrotechnics Seminar*, Moscow, Russian **1995**, p. 838.
- <sup>23</sup> K. J. Smit, L. V. DeYong, R. Gray, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 254, 197.
- <sup>24</sup> V. Weiser, S. Kelzenberg, J. Neutz, E. Roth, *Wehrtechnisches Symposium Wirkung und Schutz*, Mannheim, Deutschland **2006**.

- <sup>25</sup> V. Weiser, A. Blanc, L. Deimling, W. Eckl, N. Eisenreich, S. Kelzenberg, J. Neutz, E. Roth, *9<sup>eme</sup> Congres International de Pyrotechnie*, Beaune, France **2007**, p. 785.
- <sup>26</sup> E.-C. Koch, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2009**, 34, 6.
- <sup>27</sup> E.-C. Koch, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2002**, 27, 340.
- <sup>28</sup> E.-C. Koch, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2002**, 27, 262.
- <sup>29</sup> E.-C. Koch, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2005**, 30, 209.
- <sup>30</sup> E.-C. Koch, *DE Patent, DE102007011662*, **2007**.
- <sup>31</sup> J. S. Brown, J. A. Conkling, *US Patent, US5531844*, **1994**.
- <sup>32</sup> S. Cudzilo, W. A. Trzcinski, *Pol. J. Appl. Chem.* **2001**, 45, 1.
- <sup>33</sup> T. Kuwahara, S. Matsuo, N. Shinozaki, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1997**, 22, 198.
- <sup>34</sup> T. Jone, *GB Patent, GB2266944*, **1995**.
- <sup>35</sup> M. Takizuka, T. Onda, T. Kuwahara, N. Kubota, *Journal of Pyrotechnics* **1999**, 10, 45.
- <sup>36</sup> G. T. Hahn, P. G. Rivette, R. G. Weldon, *US Patent, US5679921*, **1997**.
- <sup>37</sup> R. Gaisbauer, H. Bannach, V. Kadavanich, M. Fegg, C. Wagner, *DE Patent, DE102004047231*, **2004**.
- <sup>38</sup> T. Kuwahara, T. Ochiai, *18<sup>th</sup> International Pyrotechnics Seminar*, Breckenridge, Colorado, USA **1992**, pp. 539-549.
- <sup>39</sup> T. M. Klapötke, *Chemie der Hochenergetischen Materialien*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2009**, pp. 17-62.
- <sup>40</sup> E.-C. Koch, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2006**, 31, 3.
- <sup>41</sup> W. P. Norris, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3248.
- <sup>42</sup> E. O. <sup>John</sup>, R. D. Willett, B. Scott, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 893.
- <sup>43</sup> E. O. John, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4629.
- <sup>44</sup> W. R. Carpenter, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2085.
- <sup>45</sup> W. G. Finnegan, R. A. Henry, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 567.
- <sup>46</sup> R. J. Spear, *Aus. J. Chem.* **1984**, 37(12), 2453.
- <sup>47</sup> H. C. Brown, R. J. Kassal, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 1871.
- <sup>48</sup> M. J. Crawford, T. M. Klapötke, H. Radies, *Journal of Fluorine Chemistry* **2008**, 129(12), 1199-1205.
- <sup>49</sup> R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 403.
- <sup>50</sup> R. Huisgen, *Proceedings of the Chemical Society* **1961**, 357.
- <sup>51</sup> Y. Kobayashi, I. Kumadaki, E. Kobayashi, *Heterocycles* **1981**, 15, 1223.
- <sup>52</sup> M. H. Parker, *Synth. Comm.* **2004**, 34, 903.
- <sup>53</sup> N. Nakajima, M. Saito, M. Ubukata, *Tetrahedron* **2002**, 58, 3561.
- <sup>54</sup> T. M. Klapötke, P. Meyer, K. Polborn, J. M. Welch. *New Trends in Research of Energetic Materials*, Proc of the Sem *9th*, Pardubice, Czech Republic, **2006**, 631.
- <sup>55</sup> Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J.

- Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- <sup>56</sup> (a) K. Wolinski, J. F. Hilton, P. J. Pulay, *Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251; (b) J. L. Dodds, R. McWeeny, A. J. Sadlej, *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 1419; (c) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789; (d) R. McWeeny, *Phys. Rev.* **126** (1962) 1028.
- <sup>57</sup> A. P. Gaughan, K. S. Bowman, Z. Dori, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 601.
- <sup>58</sup> N. E. Takach, E. M. Holt, N. W. Alcock, R. A. Henry, J. H. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2968.
- <sup>59</sup> E. O. John, R. D. Willet, B. Scott, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 893.
- <sup>60</sup> T. M. Becker, J. A. Krause-Bauer, C. L. Homrighausen, M. Orchin, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2563.
- <sup>61</sup> O. M. El-Kadri, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Dalton Trans.* **2006**, 1943.
- <sup>62</sup> O. M. El-Kadri, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Dalton Trans.* **2006**, 4506.
- <sup>63</sup> N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Gruyter, **2007**.
- <sup>64</sup> B. Kalyanaraman, L. D. Kispert, J. L. Atwood, *Acta. Cryst.* **1978**, *B34*, 1131.
- <sup>65</sup> A. R. Siedle, R. J. Webb, R. A. Newmark, M. Brostrom, D. A. Weil, K. Erickson, F. E. Behr, V. G. Young Jr., *J. Fluor. Chem.* **2003**, *122*, 175.
- <sup>66</sup> T. M. Klapötke, C. M. Sabate, J. M. Welch, *ZAAC* **2008**, *634*, 857.
- <sup>67</sup> E. A. Goiko, N. V. Grigor'eva, G. V. Makarenko, N. V. Margolis, A. A. Mel'nikov, T. K. Strochkina, I. V. Tselinskii, *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)* **1984**, *25*, 180.
- <sup>68</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2005**.
- <sup>69</sup> P. J. Hore, *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press, **1998**.
- <sup>70</sup> T. M. Klapötke, P. Mayer, C. Miró Sabaté, J. M. Welch, N. Wiegand, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6014.
- <sup>71</sup> H. Gao, Y. Huang, B. Twamley, C. Ye, J. M. Shreeve, *Chem. Sus. Chem.* **2008**, *2*, 222.
- <sup>72</sup> T. M. Klapötke, P. Mayer, C. Miró Sabaté, J. M. Welch, N. Wiegand, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6014.
- <sup>73</sup> T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, A. U. Wallek, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4519.
- <sup>74</sup> A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Suter, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci* **2001**, *56*, 857.
- <sup>75</sup> J. Neutz, O. Grosshardt, S. Schaeufele, H. Schuppler, W. Schweikert, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2003**, *28*(4), 181.
- <sup>76</sup> S. Fujii, Y. Maki, H. Kimoto, *J. Fluorine Chem.* **1987**, *35*(3), 437.

- 77 E. O. John, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **1990**, 47(2), 333.
- 78 M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Organische Chemie*, Spektrum, **1995**.
- 79 S. Boitsov, J. Songstad, K. W. Tornroos, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, 58, o66.
- 80 G. A. Jeffrey, H. Maluszynska, J. Mitra, *Int.J.Biol.Macromol.* **1985**, 7, 336.
- 81 M. Göbel, T. M. Klapötke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1006.
- 82 A. Hammerl, M. A. Hiskey, G. Moll, T. M. Klapötke, K. Polborn, J. Stierstorfer, J. J. Weigand, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3784.
- 83 G. L. Kenyon, G. E. Struve, P. A. Kollman, T. I. Moder, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98(12), 3695.
- 84 H. S. Gutowsky, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **1970**, 25, 1228.
- 85 M. Oki, *Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*, XII, **1985**.
- 86 T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(3), 1122.
- 87 T. M. Klapötke, C. Miró Sabaté, M. Rasp, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2240.
- 88 G.-H. Tao, Y. Guo, Y.-H. Joo, B. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5524.
- 89 P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772.
- 90 S. T. Handy, M. Okello, G. Dickenson, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 2513-2515.
- 91 L. Green, I. Hemeon, R. D. Singer, *Tetrahedron Letters* **2000**, 41, 1343.
- 92 Z. M. A. Judeh, C. B. Ching, J. Bu, A. McCluskey, *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 5089.
- 93 K. R. Seddon, A. Robertson, A. Jramani, M. J. Earle, Patent *WO03020683*, **2003**.
- 94 P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, W. Kantelehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, O. Scherr, *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing* **2004**, 79, 73.
- 95 P. Wang, B. Wenger, R. Humpry-Baker, J. E. Moser, J. Teuscher, W. Kantelehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin, M. M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6850.
- 96 D. T. Cromer, J. H. Hall, K.-Y. Lee, R. R. Ryan, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, 44, 2206.
- 97 T. M. Göbel, T. M. Klapötke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1006.
- 98 T. M. Klapötke, P. Mayer, C. Miró Sabaté, J. M. Welch, N. Wiegand, *Inorg. Chem.* **2008**, 47(13), 6014.
- 99 T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, A. U. Wallek, *Chemistry of Materials* **2008**, 20(13), 4519.
- 100 A. J. Bracuti, J. M. Troup, M. W. Extine, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, 42, 505.
- 101 A. J. Bracuti, M. W. Extine, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1990**, 20, 31.
- 102 A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Suter, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci* **2001**, 56, 857.
- 103 T. M. Göbel, T. M. Klapötke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1006.
- 104 A. J. Bracuti, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, 39, 1465.
- 105 Y. Okaya, R. Pepinsky, *Acta. Crystalllogr.* **1957**, 10, 681.
- 106 C. S. Choi, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 761.

- <sup>107</sup> A. J. Bracuti, M. W. Extine, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1990**, *20*, 31.
- <sup>108</sup> T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4340.
- <sup>109</sup> R. Tanbug, K. Kirschbaum, A. A. Pinkerton, *J. Chem. Cryst.* **1999**, *29*, 45.
- <sup>110</sup> H. Jing, M. Strobele, M. Weisser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 368.
- <sup>111</sup> A. Cousson, B. Nicolai, F. Fillaux, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, o222.
- <sup>112</sup> J. N. Varghese, A. M. O'Connell, E. N. Maslen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**, *33*, 2102.
- <sup>113</sup> D. T. Cromer, A. C. Larson, R. F. Steward, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 336.
- <sup>114</sup> B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10288.
- <sup>115</sup> M. Amm, N. Platzter, J. P. Bouchet, J. P. Volland, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 587.
- <sup>116</sup> M. Eberspächer, T. M. Klapötke, C. Miró Sabaté, *Helvetica Chimica Acta* **2009**, *92*, 977.
- <sup>117</sup> A. Hammerl, T. M. Klapötke, H. Nöth, M. Warchhold, G. Holl, M. Kaiser, U. Ticmanis, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3570.
- <sup>118</sup> A. Hammerl, T. M. Klapötke, H. Nöth, M. Warchhold, G. Holl, M. Kaiser, U. Ticmanis, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3570.
- <sup>119</sup> K. Sakai, T. Kitamura, H. Kato, H. Kato, *Eur. Patent, EP 566312*, **1993**.
- <sup>120</sup> K. Sakai, T. Kitamura, H. Kato, *Eur. Patent, EP 572178*, **1993**.
- <sup>121</sup> M. A. Hiskey, D. E. Chavez, D. L. Darren, *US Patent, US 6214139*, **2001**.
- <sup>122</sup> M. A. Hiskey, D. E. Chavez, D. L. Darren, S. F. Son, H. L. Berghout, C. A. Bolme, *Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar* **2000**, 27<sup>th</sup>, 3-14.
- <sup>123</sup> G. M. P. Giblin, P. J. Sharratt, *WO Patent, WO 9629326*, **1996**.
- <sup>124</sup> K. Satake, *Eur. Patent, EP 829480*, **1998**.
- <sup>125</sup> E. Makino, N. Iwasaki, N. Yagi, T. Ohashi, H. Kato, Y. Ito, H. Azuma, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 201.
- <sup>126</sup> N. P. Peet, L. E. Baugh, S. Sunder, J. E. Lewis, E. H. Mathews, E. E. Olberding, D.N. Shah, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 2403.
- <sup>127</sup> S. W. Huskey, R. R. Miller, S. H. L. Chiu, *Drug. Metab. Dispos.* **1993**, *21*, 792.
- <sup>128</sup> W. Mederski, D. Dorsch, N. Beier, P. Schelling, I. Leus, K. O. Minck, *Eur. Patent, EP 547514*, **1993**.
- <sup>129</sup> K. S. Kim, L. Qian, J. E. Bird, K. E. J. Dickinson, S. Moreland, T. R. Schaeffer, T. L. Waldron, C. Delaney, H. N. Weller, A. V. Miller, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 2335.
- <sup>130</sup> D. A. Learmonth, L. E. Kiss, A. Beliaev, H. D. S. Ferreira, P. M. V. A. Da Silva, *WO Patent, WO 2009084970*, **2009**.
- <sup>131</sup> R. M. Jones, D. J. Buzard, A. M. Kawasaki, L. A. Lopez, J. V. Moody, L. Thoresen, B. Ullman, *WO Patent, WO 2009094157*, **2009**.
- <sup>132</sup> Y. Zhu, Y. Ren, C. Cai, *Helvetica Chimica Acta* **2009**, *92*, 171.
- <sup>133</sup> M. Koyama, N. Ohtani, F. Kai, I. Moriguchi, S. Inouye, *Journal of Medicinal Chemistry* **1987**, *30(3)*, 552.

- <sup>134</sup> A. Perez-Medrano, D. W. Nelson, W. A. Carroll, M. E. Kort, R. J. Gregg, E. A. Voight, M. F. Jarvis, E. A. Kowaluk, *WO Patent, WO 2006086229*, **2006**.
- <sup>135</sup> J. Bonnamour, C. Bolm, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*(18), 4543.
- <sup>136</sup> S. Boitsov, J. Songstad, K. W. Tornroos, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *58*, o66.
- <sup>137</sup> R. A. Newmark, J. R. Hill, *Organic Magnetic Resonance* **1977**, *9*(10), 589.
- <sup>138</sup> K. Stumpf, R. Blachnik, G. Roth, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 397.
- <sup>139</sup> T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, Wiley, **2003**.
- <sup>140</sup> Y.-M. Wu, J. Deng, X. Fang, Q.-Y. Chen, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1415.
- <sup>141</sup> (a) H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635; (b) Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353.
- <sup>142</sup> (a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 565; (b) R. Huisgen, R. Knorr, L. Möbius, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 4014.
- <sup>143</sup> S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320.
- <sup>144</sup> B. E. Blass, K. R. Coburn, A. L. Faulkner, W. L. Seibela, A. Srivastava, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2153.
- <sup>145</sup> T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3023.
- <sup>146</sup> J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2001**.
- <sup>147</sup> O. Mitsunobu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 4235.
- <sup>148</sup> D. L. Hughes, *Org. React.* **1992**, *42*, 335.
- <sup>149</sup> J. A. Dodge, S. A. Jones, *Rec. Res. Dev. Org. Chem.* **1997**, *1*, 273.
- <sup>150</sup> W. V. Cohen, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4021.
- <sup>151</sup> E. Schätzle, H. Urheim, M. Thürkauf, M. Rottenberg, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2418.
- <sup>152</sup> R. K. Crossland, K. L. Servis, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3195.
- <sup>153</sup> (a) Y. Wu, Q. Sun, J. Deng, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1152; (b) M. Allouch, C. Selve, *J. Fluorine Chem.* **1994**, *66*, 31; (c) T. F. Ball, R. N. Robert, *Org. Prep. Proced. Int.* **1989**, *21*, 245.
- <sup>154</sup> F. G. Bordwell, W. T. Brannen, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4645.
- <sup>155</sup> D. Prescher, T. Thiele, R. Ruhmann, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *79*, 145.
- <sup>156</sup> R. L. Hansen, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4322.
- <sup>157</sup> E. T. McBee, D. H. Campbell, C. W. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3149.
- <sup>158</sup> W. F. Edgell, L. Parts, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4899.
- <sup>159</sup> G. V. D. Tiers, H. A. Brown, T. S. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5978.
- <sup>160</sup> J. Burdon, I. Farazmand, M. Stacey, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2574.
- <sup>161</sup> A. T. Roos, H. Gilman, N. J. Beaber, *Org. Synth.* **1929**, *9*, 28.
- <sup>162</sup> C. S. Marvel, V. C. Sekera, *Org. Synth.* **1940**, *20*, 50.
- <sup>163</sup> K. Funabiki, T. Ohtsuki, T. Ishihara, H. Yamanaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, *15*, 2413.
- <sup>164</sup> J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2001**.
- <sup>165</sup> T. M. Becker, J. A. Krause-Bauer, C. L. Homrighausen, M. Orchin, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2563.

- <sup>166</sup> SDBSWeb : <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology).
- <sup>167</sup> C. Bunyagidj, H. Piotrowska, M. H. Aldrige, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3335.
- <sup>168</sup> W. R. Carpenter, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2085.
- <sup>169</sup> Y.-M. Wu, J. Deng, X. Fang, Q.-Y. Chen, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1415.
- <sup>170</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2005**.
- <sup>171</sup> R. Huisgen, *Proceedings of the Chemical Society* **1961**, 357.
- <sup>172</sup> C. W. Tornoe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.
- <sup>173</sup> V. V. Rostovtsev, L. G. Freen, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.
- <sup>174</sup> H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- <sup>175</sup> V. O. Rodionov, S. I. Presolski, S. Gardinier, Y.-H. Lim, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12696.
- <sup>176</sup> Y.-M. Wu, J. Deng, Y. L. Li, Q.-Y. Chen, *Synthesis* **2005**, 1314.
- <sup>177</sup> L. K. Rasmussen, B. C. Boren, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5337.
- <sup>178</sup> J. Barluenga, C. Valdés, G. Beltrán, M. Escribano, F. Aznar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6893.
- <sup>179</sup> B. H. Lipshutz, B. R. Taft, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8235.
- <sup>180</sup> I. Jliaia, F. Meganem, J. Herscovici, C. Girard, *Molecules* **2009**, *14*, 528.
- <sup>181</sup> Y.-M. Wu, J. Deng, X. Fang, Q.-Y. Chen, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1415.
- <sup>182</sup> A. Kolarovic, Z. Fáberová, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7199.
- <sup>183</sup> M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Organische Chemie*, Spektrum, **1995**.
- <sup>184</sup> (a) C. P. Rader, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3248. (b) W. B. Moniz, C. F. Poranski, T. N. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 190.
- <sup>185</sup> H. H. Licht, H. Ritter, H. R. Bircher, P. Bigler, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 343.
- <sup>186</sup> A. Hahma, T. M. Klapötke, E.-C. Koch, H. Radies, Patent in progress, 2009.



## PUBLIKATIONEN

1. 1-(1,1-Dihydroperfluoroalkyl)-5-perfluoroalkyltetrazoles.  
T. M. Klapötke, H. Radies, *New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar*, 12<sup>th</sup>, **2009**, 567-574.
2. Synthesis and Characterization of Perfluorinated Nitriles and the Corresponding 5-Perfluoroalkyltetrazolate Salts.  
M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, E.-C. Koch, H. Radies, *Winter Fluorine Conference, Proceedings of the Seminar*, 19<sup>th</sup>, **2009**, 30-30.
3. Synthese und Charakterisierung von monosubstituierten 5-Perfluoroalkyltetrazolaten und deren Anwendung.  
M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, H. Radies, *Deutscher Fluortag, Proceedings of the Seminar*, 13<sup>th</sup>, **2008**.
4. Synthesis and Characterization of Perfluorinated Nitriles and the Corresponding Sodium 5-perfluoroalkyltetrazolate Salts.  
M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, H. Radies, *Journal of Fluorine Chemistry* **2008**, 129(12), 1199-1205.
5. Perfluorinated Tetrazolate Salts.  
T. M. Klapötke, H. Radies, *New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar*, 11<sup>th</sup>, **2008**, 735-746.
6. Alkali Salts of 1-Methyl-5-nitriminotetrazole - Structures and Properties.  
T. M. Klapötke, H. Radies, J. Stierstorfer, *Zeitschrift für Naturforschung* **2007**, 62b, 1343-1352.
7. Energetic Tetrazolate Salts Containing Perfluorinated Groups.  
S. Bernhardt, M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, H. Radies, *New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar*, 10<sup>th</sup>, **2007**, 532-540.
8. Synthesis and Characterization of Tetrazolate Salts Containing Perfluorinated Groups.  
M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, H. Radies, *Winter Fluorine Conference, Proceedings of the Seminar*, 18<sup>th</sup>, **2007**, 36-36.

## KONFERENZEN

- 04/2009     **Posterpräsentation:** 1-(1,1-dihydroperfluoroalkyl)-5-perfluoroalkyl tetrazoles.  
*New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar*, 12<sup>th</sup>,  
Pardubice (Tschechien).
- 10/2008     **Vortrag:** Synthese und Charakterisierung von monosubstituierten 5-Perfluoroalkyl-  
tetrazolaten und deren Anwendung.  
*13. Deutscher Fluortag*, Schmitten.

- 04/2008 **Posterpräsentation:** Perfluorinated tetrazolate Salts.  
*New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar, 11<sup>th</sup>, Pardubice (Tschechien).*
- 04/2007 **Posterpräsentation:** Energetic Tetrazolate Salts Containing Perfluorinated Groups.  
*New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar, 10<sup>th</sup>, Pardubice (Tschechien).*

# LEBENS LAUF

---

## ZUR PERSON

Vor- und Nachname: Hendrik Radies  
E-Mail: h.radies@arcor.de  
Geburtsdatum: 09.05.1980  
Geburtsort: Soltau  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

---

## PRAKTISCHE ERFAHRUNG

Seit 10/2009 **Rheinmetall Waffe Munition GmbH, Unterlüß**  
Gruppenleiter (Chemielabor)

06/2006-09/2009 **Ludwig-Maximilians-Universität, München**  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für anorganische Chemie bei  
Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

05/2000-08/2000 **Rheinmetall Waffe Munition GmbH, Unterlüß**  
Fortsetzung des einjährigen Praktikums als Chemielaborant (Unterbrechung  
durch Wehrdienst)

10/1998-06/1999 **Rheinmetall Waffe Munition GmbH, Unterlüß**  
Praktikum als Chemielaborant unter Anleitung von Frau Dr. A. Keßler

## STUDIUM

Seit 06/2006 **Promotion am Lehrstuhl für anorganische Chemie bei Prof. Dr. Thomas M. Klapötke an der Ludwig-Maximilians-Universität, München**  
Thema: „Tetrazole und Triazole als neuartige Oxidationsmittel in IR-Täuschkörpern“

09/2000-05/2006 **Studium Fachrichtung Chemie an der Universität Paderborn**  
Diplomarbeit: „Synthese und Charakterisierung von energetischen

## **SCHUL-/AUSBILDUNGSDATEN**

- 1996-1998     **Dr. Kurt Blindow Schule, Bückeberg**  
Abschluss: Fachhochschulreife
- 1996-1998     **Dr. Kurt Blindow Schule, Bückeberg**  
Ausbildung zum Umweltschutz-technischen Assistenten  
Abschluss: Staatlich geprüfter Umweltschutz-technischer Assistent
- 1995-1996     **Hauptschule Hermannsburg**  
Abschluss: Sekundarabschluss I (Realschulabschluss)
- 1992-1995     **Hauptschule Faßberg**  
Abschluss: Hauptschulabschluss

## **WEHRDIENST**

- 07/1999-04/2000     **GFM-Rommel-Kaserne, 3./Panzergrenadierbataillon 212, Augustdorf**