

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

## **Hochenergetische, stickstoffreiche Verbindungen**

von  
Anton Hammerl  
aus  
Roth

2001

## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1999 von Prof. Dr. Thomas M. Klapötke betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den .....

.....  
(Unterschrift des Autors)

Dissertation eingereicht am 22.2.2001

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Beck

Mündliche Prüfung am 16.3.2001

*Meiner Familie  
und  
allen, die mir geholfen haben*

*„Per aspera ad astra“  
(antikes Sprichwort)*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1998 bis Februar 2001 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

**Prof. Dr. Thomas M. Klapötke**

angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke herzlich für das in mich gesetzte Vertrauen, für die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit und die vielen, anregenden und beratenden Diskussionen danken. Nicht zu vergessen die von ihm durchgeführten quantenchemischen Rechnungen. All dieses hat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit ihren Teil beigetragen haben:

- ◆ Meinen Laborkollegen / und Laborkolleginnen sowie dem gesamten Arbeitskreis für das angenehme Arbeitsklima
- ◆ meinem F-Praktikanten Rainer Kränzle sowie allen anderen Praktikanten für ihr Interesse und Engagement
- ◆ meinem Bruder Manfred Hammerl für viele Sachen, die überhaupt nichts mit Chemie zu tun haben
- ◆ allen Korrekturlesern, da ich weiß, wie schwierig ihre Arbeit ist
- ◆ Cornelia Hoesl und Chris Strauhal, von denen ich viel gelernt habe
- ◆ Christoph Aubauer für unsere bahnbrechenden Arbeiten in Acta Cryst.
- ◆ Anette Burdzy für die Hilfe bei vielen Experimenten, bei der Literatursuche und der Suche nach allen anderen Gegenständen, die ich gerade verlegt habe
- ◆ Wolfgang Fraenk für eine erfolgreiche Zusammenarbeit, die mit den Worten "Ich habe heute keine Lust" begann
- ◆ Robert Fränkel für eineinhalb kurzweilige Jahre in unserem Hochenergielabor, in denen ich viele Dinge über den Einsatz von Computern gelernt habe

- ◆ Angelika Häußler für ihre Aufmunterung in der letzten Phase dieser Arbeit
- ◆ Carmen Nowak für die künstlerische Hilfestellung
- ◆ Claudia Rienäcker für den Aufbau des Fallhammers
- ◆ Frau Scheckenbach für ihre Hilfe im Papierkrieg
- ◆ Thomas Schütt für die Möglichkeit, einmal das Bild auf der ersten Seite malen zu dürfen
- ◆ Gunnar Spiess für die Hilfe bei der Konstruktion phantasievoller Messapparaturen
- ◆ Wolfgang Wünschheim für die Durchführung der DSC-Messungen
- ◆ Prof. Karaghiosoff für die Beantwortung vieler Fragen sowie viele NMR-Messungen
- ◆ Peter Mayer, weil sich Zeit für die Tieftemperatur NMR-Messungen genommen hat
- ◆ Frau Kiese Wetter für die schönen IR-Spektren
- ◆ Tassilo Habereeder, Klaus Hübler, Jörg Knizek, Peter Mayer, Holger Piotrowski und Marcus Warchold für die Durchführung zahlreicher Kristallstrukturanalysen
- ◆ den harten Liganden, speziell Spielertrainer Stefan Schneiderbauer für den Beweis, dass LMU-Chemiker zumindest besser Fußball spielen als TU-Chemiker
- ◆ Barbara, weil ich ihr immer dankbar bin
- ◆ Hans Peter für einen Schlafplatz
- ◆ Tobias Bollwein, Heiner Ebel und Christian Gückel, ohne die es niemals so schnell gegangen wäre
- ◆ Astrium für die Möglichkeit, den Test eines Raketentriebwerks live mitzuerleben
- ◆ Dr. Gerhard Holl, Dr. Manfred Kaiser und Dr. Uldis Ticmanis dafür, daß sie mir nach einem Jahr die thermischen Analysen zugeschickt haben
- ◆ dem Leibnitz Rechenzentrum für Rechenzeit

und nicht zuletzt meinen Geldgebern:

- ◆ Freistaat Bayern / LMU München
- ◆ Wehrwissenschaftliches Institut für Werk-, Explosiv- und Brennstoffe (WIWEB)
- ◆ Astrium
- ◆ Deutsche Forschungsgemeinschaft
- ◆ der Studienbeihilfe aus dem Nachlaß des John Loesch für ein Stipendium während meines Studiums

<b>A EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>1</b>
<b>B ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>6</b>
<b>1 Derivate von Hydraziniumazid</b>	<b>6</b>
1.1 Übersicht	6
1.1.1 Hydraziniumazid	6
1.1.2 Anwendungen von Hydraziniumazid	9
1.1.3 Andere Verbindungen von Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure	9
1.1.4 Bekannte organische Derivate von Hydraziniumazid	10
1.2 Vorbemerkungen	10
1.3 Hydraziniumazid-hydrazinat (2)	11
1.3.1 Synthese	11
1.3.2 Charakterisierung	12
1.3.3 Kristallstruktur von 2	14
1.3.4 Explosive Eigenschaften von 2	15
1.4 Methylierte Derivate von Hydraziniumazid	16
1.4.1 Synthese	16
1.4.2 Charakterisierung	18
1.4.3 Kristallstrukturen von 3-5 und 8	20
1.4.4 Explosive Eigenschaften	24
1.5 Monosubstituierte Derivate von Hydraziniumazid	25
1.5.1 Synthese	25
1.5.2 Charakterisierung	27
1.5.3 Kristallstrukturen von 13, 14 und 17	28
1.5.4 Explosive Eigenschaften	30
1.6 <i>N,N</i> und <i>N,N'</i> -disubstituierte Derivate von Hydraziniumazid	31
1.6.1 Synthese	31
1.6.2 Charakterisierung	32
1.6.3 Kristallstrukturen von 19, 21 und 23	34
1.6.4 Explosive Eigenschaften	36
<b>2 Methylhydraziniumnitrat und <i>N,N</i>-Dimethylhydraziniumnitrat</b>	<b>38</b>
2.1 Übersicht	38
2.2 Synthese und Charakterisierung von möglichen Triebwerksrückständen	39
2.2.1 Synthese	39
2.2.2 Charakterisierung	40
2.2.3 Kristallstrukturen	41
2.2.4 Explosive Eigenschaften	43
<b>3 Arbeiten mit dem <i>cis</i>-Hyponitrition</b>	<b>45</b>
3.1 Überblick	45
3.2 Reaktion von <i>cis</i> -Hyponitrit mit N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	46
3.3 Reaktionen von <i>cis</i> -Hyponitrit	47
<b>4 Verbindungen von 5,5'-Azotetrazol</b>	<b>50</b>
4.1 Übersicht	50
4.1.1 Anwendungen von 5,5'-Azotetrazolatverbindungen	51
4.2 Salze von 5,5'-Azotetrazolat mit ein-, zwei- und dreiwertigen Metallionen	52
4.2.1 Synthese	53

4.2.2 Charakterisierung	55
4.2.3 Kristallstrukturen von 29, 30, 32, 35, 37, 42 und 44	58
4.2.4 NBO Analyse des 5,5'-Azotetrazolations	72
4.3 Versuche zur Darstellung von Salzen von 5,5'-azotetrazolat mit NO <sub>x</sub> <sup>+</sup> -Kationen	73
4.4 Ammoniumsalz und methylierte Ammoniumsalze von 5,5'-Azotetrazolat	74
4.4.1 Synthese	74
4.4.2 Charakterisierung	75
4.4.3 Kristallstrukturen von 45 und 47	76
4.4.4 Explosive Eigenschaften	78
4.5 Hydrazinium- und methylierte Hydraziniumsalze von 5,5'-Azotetrazolat	79
4.5.1 Synthese	79
4.5.2 Charakterisierung	82
4.5.3 Kristallstrukturen von 52, 57 und 58	85
4.5.4 Explosive Eigenschaften	89
4.5.5 Thermische Analyse von 52, 53 und 58	90
4.5.5 Thermodynamische Aspekte	93
4.6 Salze von 5,5'-Azotetrazolat mit anderen Hydrazinderivaten	96
4.6.1 Synthese	96
4.6.2 Charakterisierung	97
4.6.3 Kristallstrukturen von 60, 65, 66 und 68	98
4.6.4 Explosive Eigenschaften	105
4.7 kovalente Azotetrazolderivate	107
4.7.1. Synthese	107
4.7.2 Charakterisierung	108
4.7.3 Kristallstrukturen von 69 und 70	109
4.7.4 Quantenchemische Berechnungen zu 70	110
<b>5 Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid</b>	<b>112</b>
5.1 Übersicht	112
5.1.1 Tetrazoldiazoniumsalze	112
5.1.2 Tetrazolazid und Salze von Tetrazolazid	112
5.1.3 Phenylpentazol	113
5.4 Theoretische Untersuchungen	114
5.4.1 Zersetzung von 1 <i>H</i> -Tetrazolpentazol	116
5.4.2 Zersetzung von 2 <i>H</i> -Tetrazolpentazol	118
4.5.3 Zersetzung des Pentazoltetrazolatanions	121
5.2 Synthese	125
 <b>C ZUSAMMENFASSUNG</b>	 <b>130</b>
<b>1 Hydraziniumazide</b>	<b>130</b>
<b>2 Methylierte Hydraziniumnitrate</b>	<b>132</b>
<b>3 Reaktionen mit <i>cis</i>-Hyponitrit</b>	<b>133</b>
<b>4 Verbindungen mit 5,5'-Azotetrazolat</b>	<b>134</b>
<b>5 Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid</b>	<b>138</b>
 <b>D EXPERIMENTELLER TEIL</b>	 <b>140</b>

<b>1 Allgemeines</b>	<b>140</b>
1.1 Arbeitsweise	140
1.2 Kernresonanzspektren	140
1.3 Infrarotspektren	140
1.4 Ramanspektren	140
1.5 Röntgenstrukturanalysen	141
1.6 Massenspektrometrie	141
1.7 Elementaranalysen	141
1.8 Schmelzpunkte	141
1.9 Thermische Analysen	141
1.10 Analyse der Explosionsprodukte	142
1.11 Lösungsmittel	142
1.12 Sicherheitshinweise	142
1.13 Theoretische Berechnungen	143
<b>2 Ausgangsverbindungen</b>	<b>144</b>
2.1 Darstellung einer Lösung von $\text{HN}_3$ in Ether	144
2.2 Darstellung von Ethylendihydrazin	145
2.3 Darstellung von Silber-5,5'-azotetrazolat	145
<b>3 Derivate von Hydraziniumazid</b>	<b>146</b>
3.1 Darstellung von Hydraziniumazid (1)	146
3.2 Darstellung von Hydraziniumazid-hydrazinat (2)	146
3.2.1 Explosion von Hydraziniumazidhydrazinat (2)	147
3.3 Darstellung von Methylhydraziniumazid (3)	147
3.3.1 Explosion von Methylhydraziniumazid (3)	147
3.4 Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethylhydraziniumazid (4)	147
3.4.1 Explosion von <i>N,N</i> -Dimethylhydraziniumazid (4)	148
3.5 Darstellung von <i>N,N'</i> -Dimethylhydraziniumazid (5)	148
3.5.1 Explosion von <i>N,N'</i> -Dimethylhydraziniumazid (5)	149
3.6 Darstellung von <i>N,N,N'</i> -Trimethylhydraziniumazid (6)	149
3.7 Darstellung von <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylhydraziniumazid-tetramethylhydrazinat (7)	149
3.8 Darstellung von <i>N,N,N</i> -Trimethylhydraziniumazid (8)	150
3.8.1 Explosion von <i>N,N,N</i> -Trimethylhydraziniumazid (8)	150
3.9 Darstellung von <i>N,N,N,N'</i> -Tetramethylhydraziniumazid (9)	151
3.9.1 Explosion von <i>N,N,N,N'</i> -Tetramethylhydraziniumazid (9)	151
3.10 Darstellung von Pentamethylhydraziniumazid (10)	152
3.11 Darstellung von Ethylhydraziniumazid (11)	152
3.11.1 Explosion von Ethylhydraziniumazid (11)	153
3.12 Darstellung von <i>iso</i> -Propylhydraziniumazid (12)	153
3.13 Darstellung von <i>tert</i> -Butylhydraziniumazid (13)	153
3.14 Darstellung von Phenylhydraziniumazidphenylhydrazinat (14)	154
3.15 Reaktion von 2-Hydroxyethylhydrazin mit $\text{HN}_3$ (15)	154
3.15.1 Explosion von 2-Hydroxyethylhydrazin · $\text{HN}_3$ (15)	155
3.16 Reaktion von Ethylendihydrazin mit $\text{HN}_3$ (16)	155
3.16.1 Explosion von Ethylendihydrazin · $\text{HN}_3$ (16)	155
3.17 Reaktion von Tetrazolhydrazin mit $\text{HN}_3$	156
3.18 Reaktion von Benzylhydrazin mit $\text{HN}_3$	156
3.19 Reaktion von <i>p</i> -Methoxyphenylhydrazin mit $\text{HN}_3$	156
3.20 Reaktion von Tolyldihydrazin mit $\text{HN}_3$	156
3.21 Darstellung von <i>N</i> -Amino-1-azoniacyclohexanazid (18)	156
3.22 Darstellung von <i>N</i> -Amino-1-azoniacycloheptanazid (19)	157

3.23 Darstellung von <i>N</i> -Amino-1-azonia-4-oxacyclohexanazid (20)	158
3.25 Darstellung von 1-Azonia-4-oxacyclohexanazid (21)	158
3.26 Darstellung von <i>N,N'</i> -Diethylhydraziniumazid (22)	159
3.26.1 Explosion von <i>N,N'</i> -Diethylhydraziniumazid (22)	159
3.27 Darstellung von Pyrazolidiniumazid (23)	159
3.27.1 Explosion von Pyrazolidiniumazid (23)	160
3.28 Darstellung von Hexahydropyridaziniumazid (24)	160
3.28.1 Explosion von Hexahydropyridaziniumazid (24)	160
<b>4 Methylierte Ammonium- und Hydraziniumnitrate</b>	<b>161</b>
4.1 Darstellung von Methylammoniumnitrat (25)	161
4.1.1 Thermische Zersetzung von Methylammoniumnitrat (25)	161
4.2 Darstellung von Dimethylammoniumnitrat (26)	161
4.2.1 Thermische Zersetzung von Dimethylammoniumnitrat (26)	162
4.3 Darstellung von Methylhydraziniumnitrat (27)	162
4.3.1 Thermische Zersetzung von Methylhydraziniumnitrat (27)	162
4.4 Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethylhydraziniumnitrat (28)	163
4.4.1 Thermische Zersetzung von <i>N,N</i> -Dimethylhydraziniumnitrat (28)	163
<b>5 Reaktionen mit Natrium-<i>cis</i>-hyponitrit</b>	<b>164</b>
5.1 Reaktion von Natrium- <i>cis</i> -hyponitrit mit Trimethylchlorsilan	164
5.2 Reaktion von Natrium- <i>cis</i> -hyponitrit mit Dimethyldichlorsilan	164
5.3 Reaktion von Natrium- <i>cis</i> -hyponitrit mit Bortrichlorid	164
5.4 Reaktion von Natrium- <i>cis</i> -hyponitrit mit Phosphortrichlorid	164
<b>6. Darstellung von Verbindungen von 5,5'-Azotetrazolat</b>	<b>165</b>
6.1 Darstellung von Lithium-5,5'-azotetrazolat-hexahydrat (29)	165
6.2 Darstellung von Natrium-5,5'-azotetrazolat-pentahydrat (30)	165
6.3 Darstellung von Kalium-5,5'-azotetrazolat-pentahydrat (31)	165
6.4 Darstellung von Rubidium-5,5'-azotetrazolat-dihydrat (32)	166
6.5 Darstellung von Caesium-5,5'-azotetrazolat-dihydrat (33)	166
6.6 Darstellung von Magnesium-5,5'-azotetrazolat-octahydrat (34)	166
6.7 Darstellung von Calcium-5,5'-azotetrazolat-octahydrat (35)	167
6.8 Darstellung von Strontium-5,5'-azotetrazolat-hexahydrat (36)	167
6.9 Darstellung von Barium-5,5'-azotetrazolat-pentahydrat (37)	168
6.10 Darstellung von Aluminium-5,5'-azotetrazolat-hydrat (38)	168
6.11 Darstellung von Yttrium-5,5'-azotetrazolat-docosahydrat (39)	168
6.12 Darstellung von Lanthan-5,5'-azotetrazolat-hydrat (40)	169
6.13 Darstellung von Cer-5,5'-azotetrazolat-hydrat (41)	169
6.14 Darstellung von Neodym-5,5'-azotetrazolat-hydrat (42)	169
6.15 Darstellung von Gadolinium-5,5'-azotetrazolat-hydrat	170
6.16 Reaktion von Ce(+IV)sulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat	170
6.17 Darstellung von Bis-tetraphenylarsonium-5,5'-azotetrazolat (43)	170
6.18 Reaktion von Lithium-5,5'-azotetrazolat mit Hydrazin	170
6.19 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit Hydrazin	171
6.20 Darstellung von Barium- <i>N,N'</i> -ditetrazolatohydrazin-trihydrazin (44)	171
6.21 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit NOCl	171
6.22 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit [NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	172
6.23 Darstellung von Diammonium-5,5'-azotetrazolat (45)	172
6.23.1 Explosion von Diammonium-5,5'-azotetrazolat (45)	172
6.24 Darstellung von Bis-methylammonium-5,5'-azotetrazolat (46)	172
6.24.1 Explosion von Bis-methylammonium-5,5'-azotetrazolat (46)	173

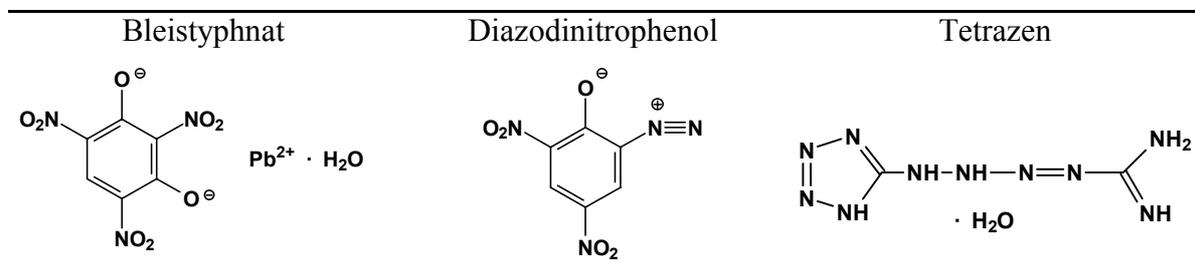
6.25 Darstellung von Bis-dimethylammonium-5,5'-azotetrazolat (47)	173
6.25.1 Explosion von Bis-dimethylammonium-5,5'-azotetrazolat (47)	173
6.26 Darstellung von Bis-trimethylammonium-5,5'-azotetrazolat (48)	174
6.26.1 Explosion von Bis-trimethylammonium-5,5'-azotetrazolat (48)	174
6.27 Darstellung von Bis-tetramethylammonium-5,5'-azotetrazolat (49)	174
6.27.1 Explosion von Bis-tetramethylammonium-5,5'-azotetrazolat (49)	175
6.28 Reaktion von Hydroxylammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat (50)	175
6.29 Darstellung von Hydrazinium(2+)-5,5'-azotetrazolat (51)	175
6.30 Darstellung von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrat (52)	175
6.30.1 Explosion von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrat (52)	176
6.31 Darstellung von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat (53)	176
6.31.1 Explosion von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat (53)	176
6.32 Darstellung von Bisdimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (54)	177
6.32.1 Explosion von Bis-methylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (54)	177
6.33 Darstellung von Bis- <i>N,N</i> -dimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (55)	177
6.33.1 Explosion von Bis- <i>N,N</i> -dimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (55)	178
6.34 Darstellung von Bis- <i>N,N'</i> -dimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (56)	178
6.34.1 Explosion von Bis- <i>N,N'</i> -dimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (56)	178
6.35 Darstellung von Bis- <i>N,N,N</i> -trimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (57)	179
6.35.1 Explosion von Bis- <i>N,N,N</i> -trimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (57)	179
6.36 Darstellung von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrazinat (58)	179
6.36.1 Explosion von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrazinat (58)	180
6.37 Reaktion von Hydroxylammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Hydrazin	180
6.38 Reaktion von Ammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Hydrazin	180
6.39 Reaktion von Hydroxylammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Ammoniak	180
6.40 Reaktion von Ammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Ammoniak	181
6.41 Reaktion von Hydrazinium(+1)sulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Ammoniak	181
6.42 Reaktion von $[\text{N}_2\text{H}_5]^+[\text{SO}_4]^{2-}$ mit Barium-5,5'-azotetrazolat in wässrigem Ammoniak	181
6.43 Reaktion von $[\text{N}_2\text{H}_5]^+[\text{SO}_4]^{2-}$ mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Cyanamid	181
6.44 Reaktion von Hydroxylammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Cyanamid	182
6.45 Reaktion von $[\text{N}_2\text{H}_5]^+[\text{SO}_4]^{2-}$ mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Wasserstoffperoxidlösung	182
6.46 Reaktion von $[\text{N}_2\text{H}_5]^+[\text{SO}_4]^{2-}$ und Ammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat	182
6.47 Darstellung von Bis-ethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (59)	182
6.47.1 Explosion von Bis-ethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (59)	183
6.48 Darstellung von Bis- <i>tert</i> -butylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (60)	183
6.48.1 Explosion von Bis- <i>tert</i> -butylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (60)	184
6.49 Darstellung von Bis-hexahydropyridazinium-5,5'-azotetrazolat (61)	184
6.49.1 Explosion von Bis-hexahydropyridazinium-5,5'-azotetrazolat (61)	184
6.50 Darstellung von Bis- <i>N</i> -amino-1-azonia-cyclohexan-5,5'-azotetrazolat (62)	185
6.50.1 Explosion von Bis- <i>N</i> -amino-1-azonia-cyclohexan-5,5'-azotetrazolat (62)	185
6.51 Darstellung von Bis-2-hydroxyethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (63)	185
6.51.1 Explosion von Bis-2-hydroxyethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (63)	186
6.52 Darstellung von Bis-ethylendihydrazinium(+1)-5,5'-azotetrazolat (64)	186
6.52.1 Explosion von Bis-ethylendihydrazinium(+1)-5,5'-azotetrazolat (64)	186
6.53 Darstellung von Ethylendihydrazinium(+2)-5,5'-azotetrazolat (65)	187
6.53.1 Explosion von Ethylendihydrazinium(+2)-5,5'-azotetrazolat (65)	187

6.54 Darstellung von Diguanidinium-5,5'-azotetrazolat (66)	187
6.54.1 Explosion von Diguanidinium-5,5'-azotetrazolat (66)	188
6.55 Darstellung von Bis- <i>N</i> -amino- <i>N'</i> , <i>N'</i> -dimethylguanidinium-5,5'-azotetrazolat (67)	188
6.55.1 Explosion von Bis- <i>N</i> -amino- <i>N'</i> , <i>N'</i> -dimethylguanidinium-5,5'-azotetrazolat (67)	188
6.56 Darstellung von Bis-triaminoguanidinium-5,5'-azotetrazolat (68)	189
6.56.1 Explosion von Bis-triaminoguanidinium-5,5'-azotetrazolat (68)	189
6.57 Reaktion von Phenylhydraziniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat	189
6.58 Reaktion von Trihydrazinotriazin mit Schwefelsäure und Barium-5,5'-azotetrazolat	189
6.59 Darstellung von 2,2'-Dimethyl-5,5'-azotetrazol (69)	190
6.59.1 Explosion von 2,2'-Dimethyl-5,5'-azotetrazol (69)	190
6.60 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit Dimethylsulfat	190
6.61 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit Bromcyan	191
6.62 Reaktion von Silber-5,5'-azotetrazolat mit Bromcyan	191
6.63 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit Bortrichlorid	191
6.64 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit Trimethylchlorsilan	191
6.65 Darstellung von Azotetrazol-dimethanol (70)	192
<b>7 Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid</b>	<b>193</b>
7.1 Darstellung von Tetrazoldiazoniumchlorid (71)	193
7.2 Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Natriumtetraphenylborat	193
7.3 Reaktion von Tetrazoldiazoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat	193
7.4 Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid	194
7.5 Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit <sup>15</sup> N markiertem Lithiumazid	194
 <b>E LITERATURVERZEICHNIS</b>	 <b>195</b>
 <b>F ANHANG</b>	

## A Einleitung und Aufgabenstellung

Eine chemische Explosion ist das Ergebnis einer chemischen Reaktion, bei der innerhalb einer kurzen Zeit große Wärmemengen sowie große Mengen an Gasen freigesetzt werden. Die bei der Explosion entstehenden Gase nehmen für eine kurze Zeit das Volumen des Explosivstoffes ein. In Kombination mit den hohen Explosionstemperaturen resultiert ein sehr hoher Druck. Es bilden sich Druckwellen, die sowohl die Gefäßwand als auch umgebende Objekte zerstören können. Explosivstoffe enthalten generell Sauerstoff, Stickstoff und oxidierbare Komponenten (Kohlenstoff, Stickstoff). Explosivstoffe können in Primär- und Sekundärexplosivstoffe sowie in Treibstoffe unterteilt werden.

Primärexplosivstoffe (Initialsprengstoffe) lassen sich durch relativ schwachen mechanischen Stoß oder durch Funken zur Explosion bringen. Als Primärexplosivstoffe werden oft Schwermetallsalze, vor allem Bleisalze, verwendet, da sie besonders empfindlich sind. Zur Zeit werden unter anderem Bleiazid, Bleistyphnat (Bleitritnitroresorcinat), Silberazid und Diazodinitrophenol als Initialsprengstoffe verwendet. In kommerziellen Zündern wird Tetrazen oft zu Mischungen von Initialsprengstoffen zugesetzt um die Zuverlässigkeit der Zünder zu erhöhen.



**Tabelle 1:** Strukturen von zur Zeit verwendeten Initialsprengstoffen.

Sekundärexplosivstoffe setzen generell mehr Energie frei als Primärexplosivstoffe, sind aber meist weniger empfindlich. Dies erleichtert die Handhabung bei der Anwendung. Um eine Explosion zuverlässlich auszulösen, werden Sekundärexplosivstoffe mit Primärexplosivstoffen gezündet.

Eine weitere Klasse von hochenergetische Materialien sind Treibstoffe, die nach einer Zündung nicht explodieren, sondern nur abbrennen. Treibstoffe werden in Raketenantrieben und in Munition angewandt.

Ein guter Sekundärexplosivstoff zeichnet sich durch eine hohe Detonationsgeschwindigkeit  $v_D$  und einen hohen Detonationsdruck  $p_D$  aus. Eine Schlüsselstellung bei der Beschreibung

beider Größen nimmt die Dichte des Explosivstoffs  $\rho$  ein. Es gilt, dass  $p_D$  direkt proportional zum Quadrat der Dichte ist. Darüber hinaus sind die Molzahl  $N$  der gebildeten gasförmigen Zersetzungsprodukte (je mol oder g Explosivstoff) und die pro Gramm freigesetzte Energie (entspricht der Reaktionsenthalpie  $\Delta H^{\circ}_D$ ) entscheidende Größen. [1]

$$v_D \sim N^{1/2} \cdot \Delta H_D^{1/4}$$

$$p_D \sim \rho^2 \cdot N \cdot \Delta H_D^{1/2}$$

Gute Sekundärexplosivstoffe besitzen daher folgende Eigenschaften:

- a) große, negative Reaktionsenthalpie für die Zerfallsreaktion
- b) hohe Dichte
- c) Ausbildung einer großen Zahl gasförmiger Zerfallsprodukte mit möglichst niedrigem Molekulargewicht

Bei Raketentreibstoffen ist dagegen der spezifische Impuls  $I_{sp}$  die entscheidende Größe, wobei es sich hierbei um die theoretisch maximal mögliche Menge an mechanischer Arbeit handelt, die aus einer adiabatischen Zersetzung des Treibstoffs und Expansion der Zersetzungsprodukte in ein Vakuum (Weltraum) resultiert. Es läßt sich zeigen, dass der Wert für den spezifischen Impuls hoch wird, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind (der Einfluß der Dichte ist hier indirekt und viel geringer):

- (a) die Brenntemperatur  $T_c$  soll möglichst hoch sein,
- (b) das mittlere Molekulargewicht der Brenngase  $M$  soll möglichst klein sein.

$$I_{sp} = \frac{F \cdot t}{m}$$

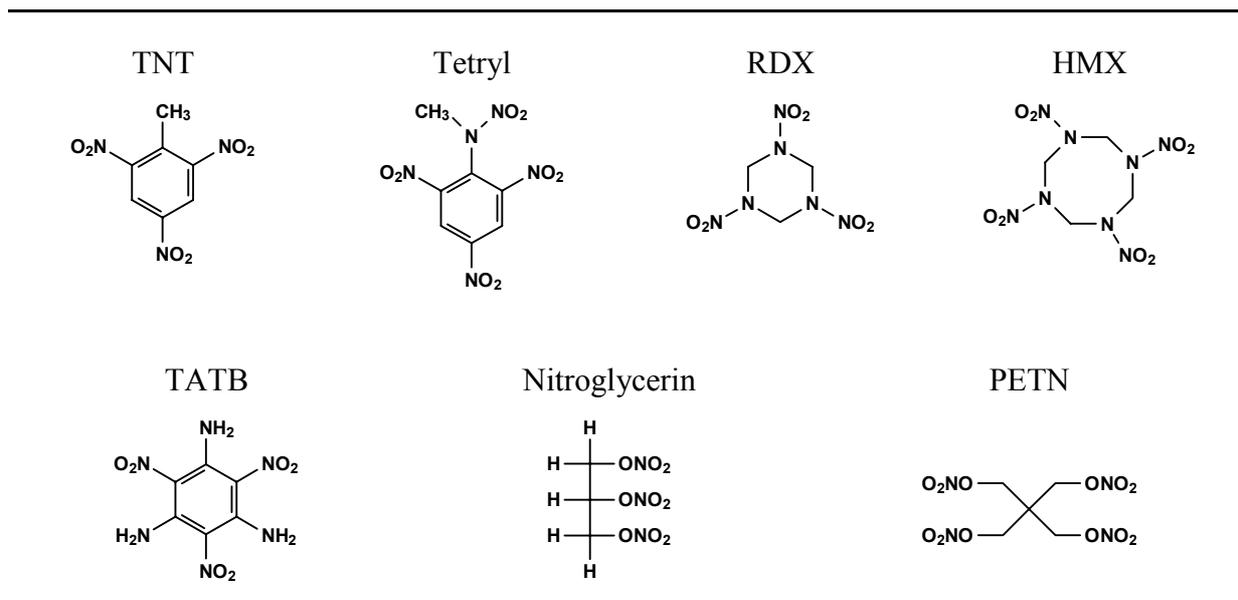
( $F$  = Schub,  $t$  = Zeit,  $m$  = Masse des Treibstoffs)

$$I_{sp} = \sqrt{\frac{T_c}{M}}$$

Deutlich wird, dass sowohl für Explosivstoffe wie auch für Raketentreibstoffe die Verwendung von Verbindungen mit leichten Atomen bevorzugt ist. Darüber hinaus wird gerade beim Einsatz von Raketentreibstoffen der Ruf nach immer umweltfreundlicheren Materialien zunehmend lauter; d.h. es sollen bevorzugt Substanzen eingesetzt werden, die ausschließlich  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  freisetzen. Die Bildung von  $NO_x$ , die bei der Zersetzung organischen Nitroverbindungen immer mitgebildet werden, ist weniger gewünscht.

Substanz	Name	Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	$v_D$ [m/s]
TNT	Trinitrotoluol	1.67	6850
RDX	Cyclotrimethylentetranitramin	1.82	8750
HMX	Cyclotetramethylentetranitramin	1.9	9110
PETN	Pentaerythrittetranitrat	1.76	7920
TATB	Triaminotrinitrobenzol	1.88	7760
Tetryl	Trinitrophenylmethylnitramin	1.73	7850
	Nitrocellulose	1.67	7300
AN	Ammoniumnitrat	1.72	2500 ( $\rho = 1.4$ )
NG	Nitroglycerin	1.6	7750

**Tabelle 2:** Herkömmliche Explosivstoffe und Oxidationsmittel.

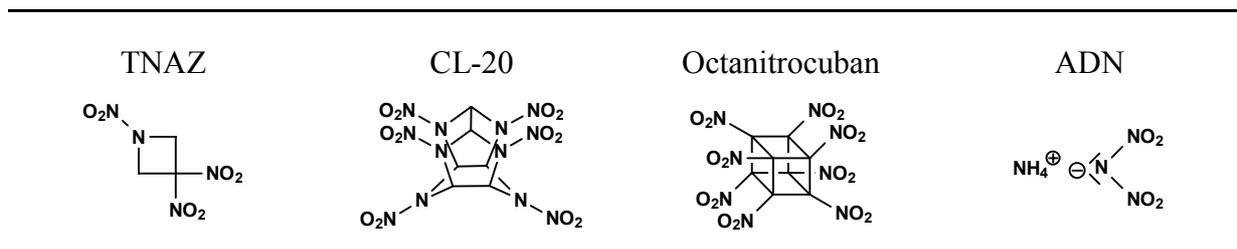


**Tabelle 3:** Strukturen von kommerziellen Explosivstoffen.

Die zunehmende Erforschung und der Einsatz von hochenergetischen aromatischen Nitroverbindungen (TNT), sowie cyclischen und polycyclischen nicht-aromatischen  $\text{NO}_2$ -Käfigverbindungen deuten eine Lösung vieler der im vorangegangenen Absatz diskutierten Probleme an.

Substanz	Name	Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	$v_D$ [m/s]
TNAZ	Trinitroazetidin	1.85	–
CL-20	Hexanitrohexaaza- <i>iso</i> -wurtzitan	> 1.9	9550
	Octanitrocuban	2.03	9970
ADN	Ammoniumdinitramid	1.8	11000 (ber.)

**Tabelle 4:** Moderne hochenergetische Materialien.

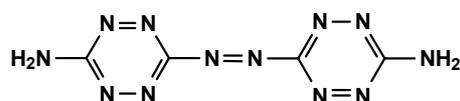


**Tabelle 5:** Strukturen moderner hochenergetischer Materialien.

Die meisten der oben angeführten Materialien gewinnen ihre Energie aus der Oxidation ihres Kohlenstoffgrundgerüsts. Bei den modernen Verbindungen CL-20 [2], TNAZ [3] und Octanitrocuban [4] wird während der Explosion noch die beträchtliche Ringspannungsenergie frei. Ammoniumdinitramid kann aufgrund seiner positiven Sauerstoffbilanz als Oxidationsmittel eingesetzt werden. [5]

In der Praxis werden nur in manchen militärischen Anwendungen reine Explosivstoffe eingesetzt. Für kommerzielle Anwendungen werden Mischungen von Explosivstoffen eingesetzt, die durch Einbringen in eine Polymermatrix und Zusatz von sogenannten Phlegmatisierern (Öle, Wachse), die die Empfindlichkeit der Explosivstoffe herabsetzen, auf die jeweilige Anwendung abgestimmt werden. [1, 6]

In letzter Zeit wurden auch Verbindungen mit hohem Stickstoffgehalt untersucht, deren Energie auf ihrer hohen Standardbildungsenthalpie beruht, z.B. 3,3'-Azo-bis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine). [7]



**Abbildung 1:** Struktur von 3,3'-Azo-bis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine).

Für diese neue Klasse von Explosivstoffen hat sich in letzter Zeit eine neue Anwendung entwickelt: chemische Gasgeneratoren. Aufgrund des Verbots von Fluor-Chlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) werden Alternativen für automatische Feuerlöschsysteme gesucht. Chemischen Gasgeneratoren haben gegenüber Druckgassystemen den Vorteil, dass im Ruhezustand kein Druck vorhanden ist und der Wartungsaufwand geringer ist. Systeme mit chemischen Gasgeneratoren lassen sich kompakter bauen. Der hohe Stickstoffanteil des erzeugten Gasgemisches ist vorteilhaft gegenüber reinen CO<sub>2</sub> Löschsystemen. Ein weiteres Anwendungsgebiet von Gasgeneratoren sind Airbags. Hier wird gewöhnlich Natriumazid verwendet. Natriumazid ist giftig und seine Reaktion mit Schwermetallen führt zu sehr explosiven Substanzen. Als Explosionsprodukt entsteht Natriumhydroxid. Daher werden Verbindungen gesucht, die keine festen Rückstände zurücklassen. Die Entsorgung nicht gebrauchter Airbagsysteme ist ebenfalls problematisch.

Innerhalb dieser Arbeit werden Verbindungen mit hohem Stickstoffgehalt untersucht, die oft die geringe Empfindlichkeit gegenüber Schlag und Reibung zeigen, die für moderne Anwendungen gewünscht ist.

Bei der Explosion von Hydraziniumsalzen entstehen nur Produkte mit niedriger molarer Masse, unter anderem Wasserstoff. Dies führt zu den hohen Detonationsgeschwindigkeiten, die moderne Explosivstoffe auszeichnen.

Daher werden durch Kombination von Hydraziniumkationen mit stickstoffreichen Anionen (Azid, 5,5'-Azotetrazolat) neue hochenergetische, stickstoffreiche Verbindungen hergestellt.

Neue, stickstoffreiche Stickstoffoxide auf Basis von Natrium-*cis*-Hyponitrit werden untersucht. Ihr Vorteil wäre, dass bei ihrem explosiven Zerfall weniger NO<sub>x</sub> gebildet wird, da sie keine Nitrogruppen enthalten.

Schließlich wird die Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid näher untersucht, da hier die Bildung von Tetrazolpentazol als Zwischenstufe vermutet wird. Tetrazolpentazol muss eine extrem hohe, positive Standardbildungsenthalpie besitzen, seine Eigenschaften sollen näher untersucht werden.

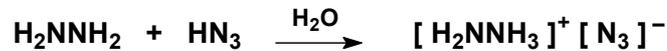
## B Allgemeiner Teil

### 1 Derivate von Hydraziniumazid

#### 1.1 Übersicht

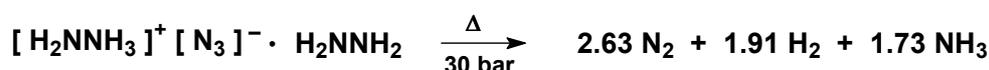
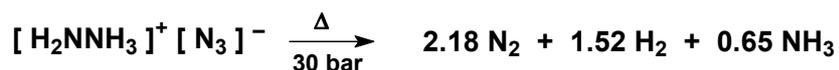
##### 1.1.1 Hydraziniumazid

Hydraziniumazid wurde 1891 von Curtius durch Vereinigen von wässrigen Lösungen von Stickstoffwasserstoffsäure und Hydrazin hergestellt. [8]



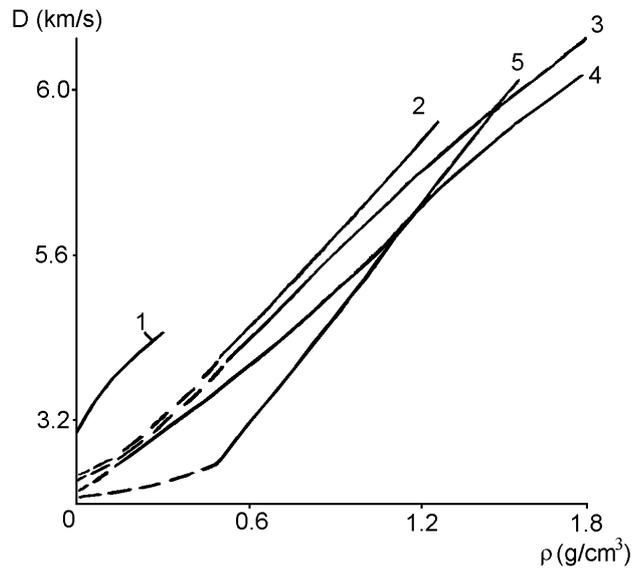
Während der Zersetzung verschwanden Oxidschichten von Metalloberflächen. Daraus schloss Curtius, dass bei der Zersetzung Wasserstoff gebildet wird. Rissom fand beim langsamen Erhitzen von Hydraziniumazid eine bei 108 °C einsetzende, stürmische Gasentwicklung. [9] Die Entdeckung des Hydrazinadduktes von Hydraziniumazid durch Rieger wies darauf hin, dass das von Curtius und Rissom beschriebene Hydraziniumazid (Schmelzpunkt 50 °C bzw. 65 °C) ein Hydrazinaddukt oder ein Hydrat von Hydraziniumazid war. [10] Hydraziniumazid wurde immer aus Hydrazin und  $\text{HN}_3$  hergestellt.  $\text{HN}_3$  wurde aufgrund seiner Explosivität in der Praxis nicht in Substanz verwendet. Meist wurden wässrige Lösungen von  $\text{HN}_3$  verwendet, die aus der Reaktion von Natriumazid mit Mineralsäuren, [11] Stearinsäure [12] oder einem Ionenaustauscher hergestellt wurden. [13]  $\text{HN}_3$  wurde auch in Form von Ammoniumazid  $[\text{NH}_4]^+[\text{N}_3]^-$  eingesetzt. Während der Reaktion entweicht gasförmiger Ammoniak. [14]

Hydraziniumazid besitzt eine Standardbildungsenthalpie von 58.9 kcal/mol, sein Hydrazinaddukt eine Standardbildungsenthalpie von 70.3 kcal/mol. [15] Nach der Explosion werden nur Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak nachgewiesen.



Die Detonationssgeschwindigkeit hängt von  $\sqrt{Q/\bar{\mu}}$  ( $Q$ : bei der Detonation freiwerdende Energie,  $\bar{\mu}$ : mittlere molare Masse der Explosionsprodukte) ab. Wegen der niedrigen

molaren Masse der Explosionsprodukte von Hydraziniumazid ergibt sich eine hohe Detonationsgeschwindigkeit. [16]

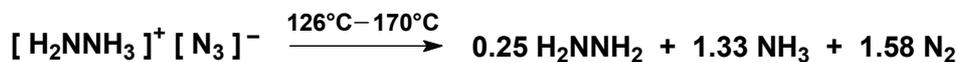


**Abbildung 2:** Abhängigkeit der Detonationsrate von der ursprünglichen Dichte:

1)  $2 \text{ H}_2 / \text{O}_2$ ; 2) Hydraziniumazid; 3) RDX; 4) PETN; 5) Hydrazinium(+1)nitrat.

Aufgrund der geringen Dichte ( $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$ ) von Hydraziniumazid ist die maximale Detonationsgeschwindigkeit ( $v = 7600 \text{ m/s}$ ) von Hydraziniumazid geringer als die kommerzieller Sprengstoffe, die eine höhere Dichte besitzen (z. B. RDX:  $\rho = 1.82 \text{ g/cm}^3$ ,  $v = 8750 \text{ m/s}$ ; HMX:  $\rho = 1.96 \text{ g/cm}^3$ ,  $v = 9100 \text{ m/s}$ ). Werden die Detonationsgeschwindigkeiten bei gleicher Dichte verglichen, so ist die Detonationsgeschwindigkeit von Hydraziniumazid höher als die von RDX. [1]

Flüssiges Hydraziniumazid zersetzt sich bei Temperaturen von  $126 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$  zu Hydrazin, Ammoniak und Stickstoff. [17]

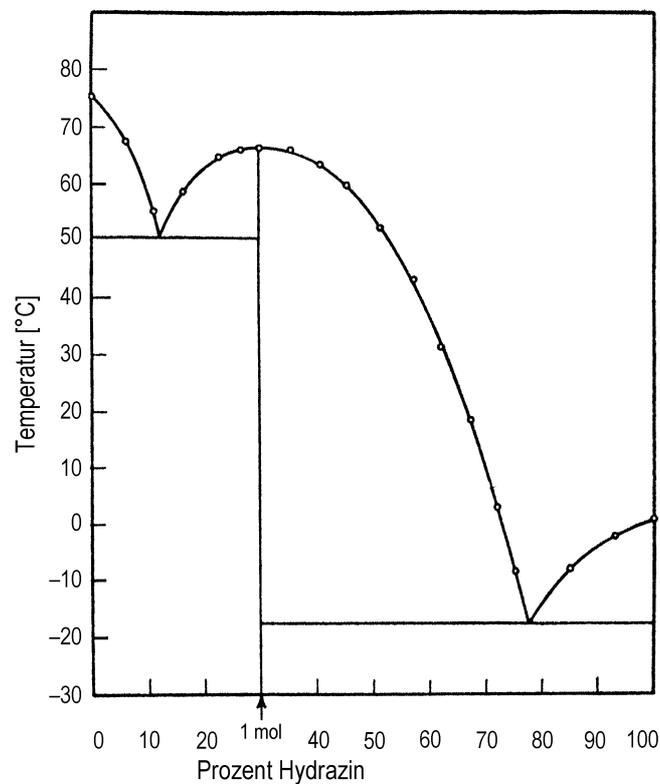


Der erste Schritt ist die Eliminierung von  $\text{HN}_3$ . Im nächsten Schritt reagiert  $\text{HN}_3$  mit einem weiteren Molekül Hydraziniumazid zu Ammoniak und Stickstoff.



Andere Hydraziniumsalze, z. B. Hydraziniumiodid, [18] folgen einem ähnlichen Mechanismus. In Hydraziniumazidhydrazinat ist der Gleichgewichtsdampfdruck von  $\text{HN}_3$  aufgrund des Basenüberschusses deutlich erniedrigt. Die Zersetzung des Hydrazinadduktes erfordert daher höhere Temperaturen.

Die Verbrennung von Hydraziniumazid ist viermal schneller als die Verbrennung von Ammoniumazid. [14] Dabei ergeben sich Flammentemperaturen von ungefähr  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ . Werden Mischungen von Hydrazin und Hydraziniumazid an Platinelektroden elektrochemisch zersetzt, so ergibt eine Mischung von 77 % Hydrazin und 23 % Hydraziniumazid die größte Hitzeentwicklung. [19]



**Abbildung 3:** Phasendiagramm Hydraziniumazid / Hydrazin.

Das Phasendiagramm Hydraziniumazid / Hydrazin zeigt die Verbindung Hydraziniumazidhydrazinat sowie zwei Eutektika bei  $-17,5\text{ }^\circ\text{C}$  und  $66\text{ }^\circ\text{C}$ . [20] Der Schmelzpunkt von Hydraziniumazid beträgt  $75\text{ }^\circ\text{C}$ . Höherer Wassergehalt der Probe verschiebt das Eutektikum bei  $-17,5\text{ }^\circ\text{C}$  zu tieferen Temperaturen. [21] Mit einer DTA-Analyse wurde ein Schmelzpunkt von  $82\text{ }^\circ\text{C}$  und einen Siedepunkt von  $170\text{ }^\circ\text{C}$  für Hydraziniumazid erhalten. [22] Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe fanden einen Schmelzpunkt von  $75\text{ }^\circ\text{C}$ . [23] An einer wasserfreien Probe von Hydraziniumazid konnte ein Phasenübergang zwischen Temperaturen von  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  und  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  raman-spektroskopisch nachgewiesen werden. [24, 25]

Dabei ändert sich die symmetrische Valenzschwingung des Azidions. Das Infrarotspektrum von Hydraziniumazid zeigt die typischen Banden für ein ionisches Azid bei 2033, 649 und 643  $\text{cm}^{-1}$ . [26] Die Hydraziniumionen bilden Ketten, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Azidionen verknüpft sind. [27]

### 1.1.2 Anwendungen von Hydraziniumazid

Hydraziniumazid ist ein Primärexplosivstoff, [28] der wenig schlagempfindlich (Fallhammer: [29] 10 kg, 40 cm), sehr reibempfindlich (Reibapparat: [30] 80 N), thermisch wenig empfindlich (Stahlhülstentest: [31] Durchmesser 2 mm) und elektrostatisch nicht empfindlich ist.

Eine Mischung von Hydraziniumazid mit *N,N*-Dimethylhydraziniumazid wurde mit rauchender Salpetersäure und einem Katalysator (Mischung von Kupfer, Manganoxiden und Platin) zersetzt. [32] Die Schubkraft entstand dabei hauptsächlich durch die Zersetzung der Azide, weniger durch Oxidationsreaktionen. Die Brenntemperatur von Treibsatzmischungen von Ammoniumperchlorat und Aluminium wurde durch Zusatz von Hydraziniumazidhydrazinat erniedrigt, wobei der spezifische Impuls gleichzeitig aufgrund der Entstehung grösserer Gasmengen erhöht wurde. [33] Treibsätze aus Borverbindungen und Hydraziniumazid erzielen höhere spezifische Impulse als gewöhnliche Treibsätze auf Basis von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. [34] Hauptprodukt der Verbrennung ist Bornitrid. Eine nichthygroskopische Schutzschicht von Nitrocellulose ermöglicht die Verwendung von Hydraziniumazid in Treibsätzen für Gewehrpatronen. [35] Hydraziniumazid und Dioxygenylsalze wie  $[\text{O}_2]^+[\text{BF}_4]^-$  zünden spontan beim Kontakt beider Feststoffe. [36]

### 1.1.3 Andere Verbindungen von Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure

Während der Oxidation von Hydraziniumnitrat mit Salpetersäure in Anwesenheit von Technetium(VII) entsteht  $\text{HN}_3$ . [37] Nach anfangs schneller Reaktion erreicht die Reaktion einen Punkt, an dem das Verhältnis von Hydrazin zu  $\text{HN}_3$  konstant bei ungefähr 1:2 bleibt, obwohl beide weiter oxidiert werden. Die Autoren führen dies auf die Existenz von unreaktiven Addukten von Hydrazin und  $\text{HN}_3$  im sauren Medium zurück, vor allem auf Hydraziniumdiazid. Hydrazinkomplexe der Zusammensetzung  $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$  von Magnesium, Cobalt, Nickel und Zink mit Azid als Gegenion sind IR-spektroskopisch charakterisiert worden. [38] Die Reaktion von Hydraziniumazid mit Schwefelsäure in Wasser ergibt  $[\text{N}_2\text{H}_6]^{2+}[\text{SO}_4]^{2-}$ . [39]

Die Struktur und die Schwingungsfrequenzen von  $\text{HN}_3\text{H}$  wurden theoretisch untersucht. [40] Salze des Aminodiazoniumkations  $[\text{H}_2\text{N}_3]^+$  mit  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{BF}_4]^-$  wurden von Christie et al. untersucht, [41] theoretische Berechnungen zu diesen Verbindungen wurden von Glaser et al. durchgeführt. [42] Die Reaktion von Tetraphenylphosphoniumazid mit Trimethylsilylazid in Gegenwart von Wasser oder Ethanol gibt das Hydrogendiazidanion  $[\text{N}_3\text{HN}_3]^-$ . [43] Die Zersetzung von *trans*-Tetrazen liefert Ammoniumazid und Hydraziniumazid, [44] bei der Zersetzung von 5-Aminotetrazol entsteht Hydraziniumazid als Nebenprodukt. [45]

#### 1.1.4 Bekannte organische Derivate von Hydraziniumazid

Walther synthetisierte Methyl-, *N,N*-Dimethyl-, Phenyl- und Acetylhydraziniumazid. [23] Die Kristallstruktur von *N,N*-Dimethylhydraziniumazid wurde bestimmt. [46] Durch Aminierung von *N*-Aminopiperidin mit  $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{Na}$  und anschließender Reaktion mit Bariumazid wurden Triazaniumazide hergestellt. [47]

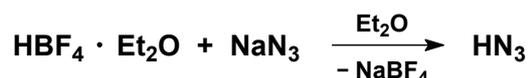
Triaminoguanidiniumazid hat eine Standardbildungsenthalpie von 99 kcal/mol. [48] Die Kristallstruktur zeigt ein unendliches, dreidimensionales Netzwerk, das durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildet wird. [49] Triaminoguanidiniumazidnitrat enthält ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen. [50]

Triaminoguanidiniumazid wurde Raketentreibstoffen zugesetzt. [51] Es wurden Mischungen von Triaminoguanidiniumazid mit Ethylendihydrazin und anderen Verbindungen getestet. [52] Aminoguanidiniumazide wurden sowohl in Mischungen verschiedenen Boranen [53] als auch mit anderen Verbindungen verschiedenen Feststofftreibsätzen zugesetzt. [54] Tetramethylguanidiniumazid wird in der organischen Synthese als Aziddonor verwendet. [55] Hexamethylguanidiniumazid wurde aus Hexamethylguanidiniumchlorid und Natriumazid hergestellt. [56]

#### 1.2 Vorbemerkungen

Alle dargestellten Organylhydraziniumazide sind hygroskopisch, zum Teil auch oxidationsempfindlich. Es war nicht möglich, aus den Addukten mit  $\text{HN}_3$  Wasser im Vakuum vollständig zu entfernen, da beim Einengen  $\text{HN}_3$  entfernt wurde und sich Hydrate bildeten. Daher ist es zwingend erforderlich, wasserfrei zu arbeiten. Die Verwendung von etherischen Lösungen von  $\text{HN}_3$  hat zwei Vorteile. Die Aufarbeitung der Reaktion wird enorm erleichtert, da fast alle erwähnten Organylhydraziniumazide sich nicht in Ether lösen.

Außerdem ist es eine sichere Methode  $\text{HN}_3$  zu lagern.  $\text{HN}_3$  und Diethylether haben nahezu den gleichen Siedepunkt, so dass keine reine  $\text{HN}_3$  an den Gefäßwänden kondensieren kann. Etherische  $\text{HN}_3$  Lösungen können sogar destilliert werden. Als kostengünstige und einfach durchzuführende Herstellung von wasserfreien, etherischen  $\text{HN}_3$  Lösungen hat sich die Umsetzung von Tetrafluoroborsäureetherat mit einer Suspension von Natriumazid in Ether erwiesen. [57]

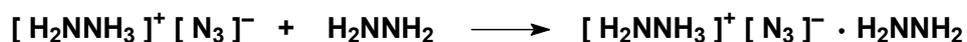


$\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von Natriumazid in Ether getropft. Nach Entfernung der Kühlung wurde über Nacht gerührt, dann wurden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum in ein anderes Gefäß kondensiert. Durch  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie wurde überprüft, ob noch fluorhaltige Verbindungen in Lösung sind. Befanden sich noch fluorierte Verbindungen in der Lösung, so wurde noch einmal Natriumazid zugegeben und der Vorgang wiederholt. Der Gehalt an  $\text{HN}_3$  wurde durch Titration mit Natronlauge bestimmt. Eine 2 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether kann bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  unbegrenzt gelagert werden.

### 1.3 Hydraziniumazid-hydrazinat (2)

Das Addukt von Hydraziniumazid mit Hydrazin wurde von Rissom beschrieben. [9] Obwohl es inzwischen mehrfach in der Literatur erwähnt wurde, ist die Verbindung noch nicht charakterisiert worden. Daher wurde **2** hergestellt und charakterisiert. [58]

#### 1.3.1 Synthese



Zu Hydraziniumazid (**1**) wurde eine äquimolare Menge Hydrazin gegeben. Die Reaktionsmischung wurde einen Tag bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten, dann wurde der untere Teil des Schlenkgefäßes einen Tag auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, um leichtflüchtige Substanzen wieder der Reaktion zuzuführen. Nach weiteren 20 Stunden bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  wurde Hydraziniumazid-hydrazinat (**2**) in quantitativer Ausbeute erhalten. **2** wurde aus Methanol umkristallisiert. Während Hydraziniumazid (**1**) hygroskopisch ist, ist **2** als Feststoff wochenlang ohne Veränderung an Luft lagerbar. **2** ist wesentlich weniger flüchtig als **1**.

## 1.3.2 Charakterisierung

	<u>NH</u> ( $^1\text{H-NMR}$ )	$^{14}\text{N-NMR}$	$^{15}\text{N-NMR}$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ (IR)	$\nu_s(\text{N}_3^-)$ (Raman)	Smp.
<b>1</b>	6.97	-132	-132.5	2033	1347	75
		-281	-281.0			
		-331	-332.8			
<b>2</b>	5.07	-132	-133.4	2029	1337	65
		-281	-278.2			
		-331	-332.5			

**Tabelle 6:** Charakteristische analytische Daten von Hydraziniumazid (**1**) und Hydraziniumazid-hydrazinat (**2**); chemische Verschiebungen in ppm, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  und Schmelzpunkte in  $^\circ\text{C}$ .

Hydraziniumazid-hydrazinat (**2**) zeigt in den Schwingungsspektren deutlich mehr Absorptionen als Hydraziniumazid (**1**). Die Banden der Azidgruppe liegen bei  $2029 \text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1337 \text{ cm}^{-1}$  Raman).

**2** zeigt im  $^1\text{H-NMR}$  ein Signal bei  $\delta = 5.07$ , das zwischen den Signalen von Hydraziniumazid (**1**) ( $\delta = 6.97$ ) und Hydrazin liegt ( $\delta = 3.23$ ). Die  $^{14}\text{N}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR Spektren von Hydraziniumazid (**1**) und Hydraziniumazid-hydrazinat (**2**) unterscheiden sich kaum, die Signale der Azidstickstoffatome sind bei  $\delta = -132$  (NNN) und  $\delta = -281$  (NNN). Die Hydrazinstickstoffatome geben ein Signal bei  $\delta = -332$ . Das  $^{15}\text{N}$ -NMR Spektrum von **2** wurde protonenkoppelt aufgenommen. Der NOE-Effekt führt aufgrund des negativen NOE-Faktors von  $^{15}\text{N}$  zu negativen Amplituden einiger Signale, hier der Signale der Azidstickstoffatome. [59]

Die Schwingungs- und NMR Spektren von **2** haben große Ähnlichkeit mit den Spektren aller dargestellten Organylhydraziniumazide und sind daher im Anschluss abgebildet.

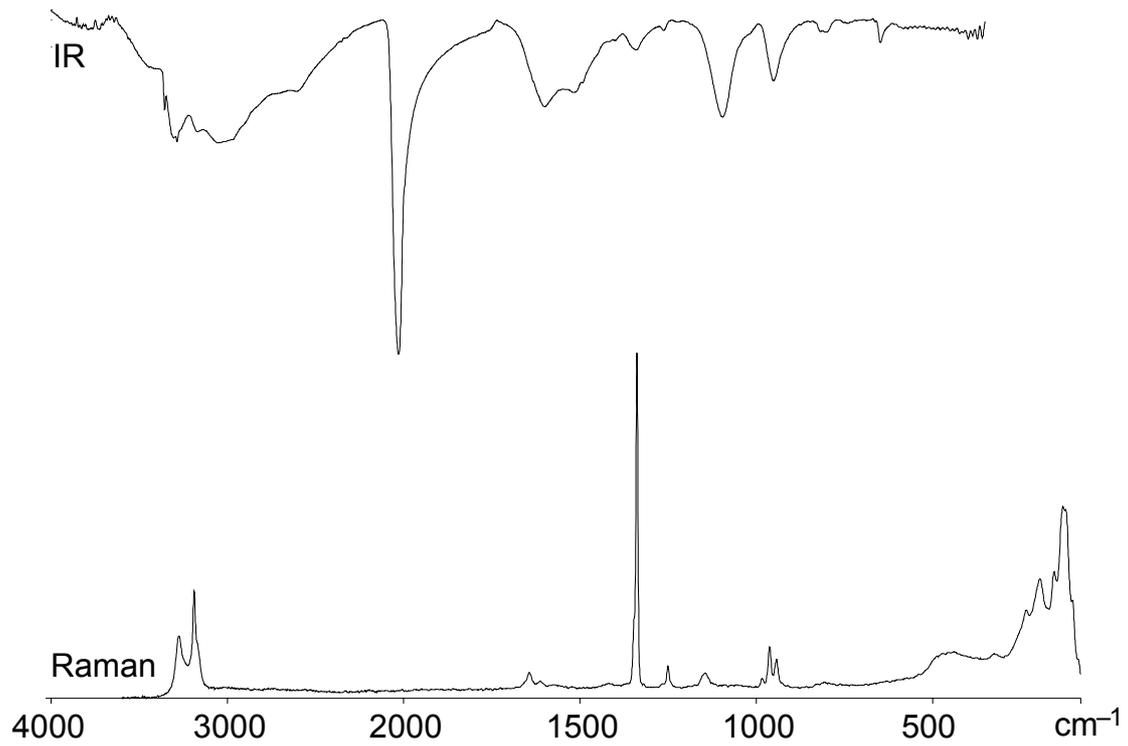


Abbildung 4: Schwingungsspektren von Hydraziniumazid-hydrazinat (2).

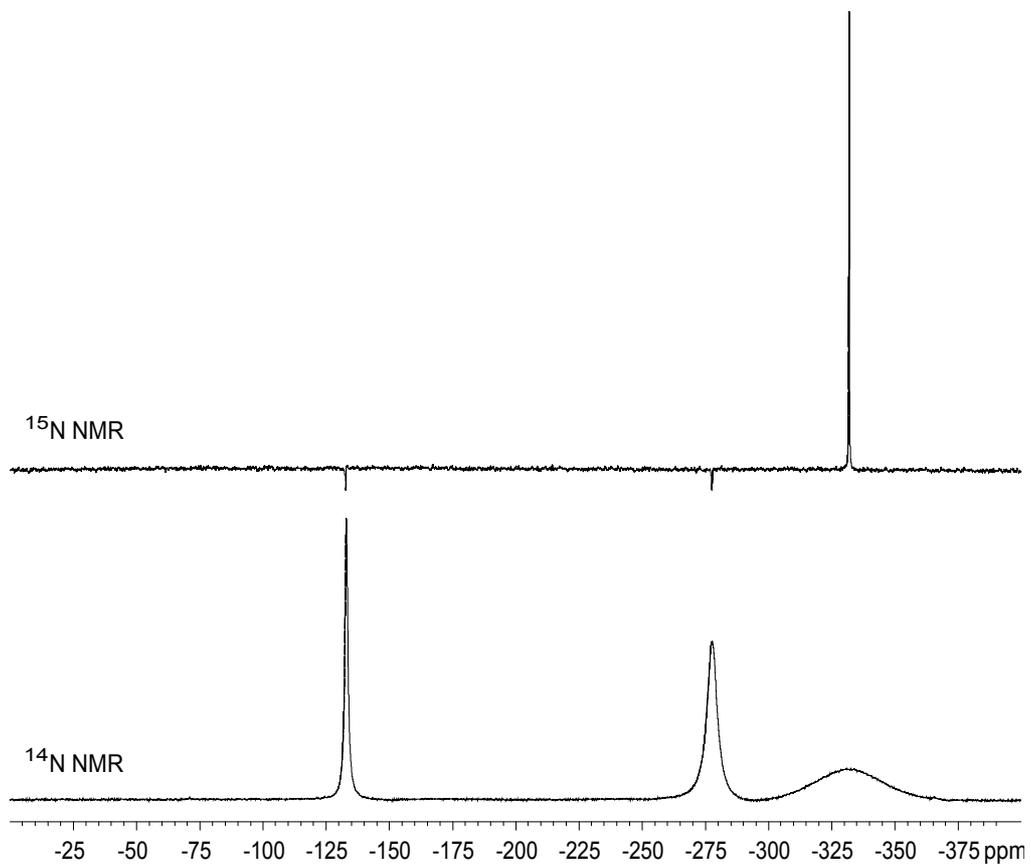


Abbildung 5:  $^{14}\text{N}$ - und  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von Hydraziniumazid-hydrazinat (2).

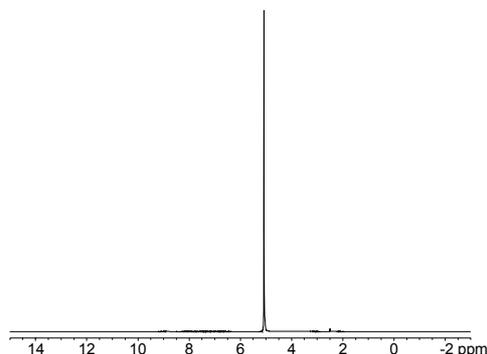


Abbildung 6:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Hydraziniumazid-hydrazinat (2).

### 1.3.3 Kristallstruktur von 2

Die Bindungsparameter der Hydraziniumionen [27] sowie des Hydrazinmoleküls [60] stimmen mit bekannten Verbindungen überein.

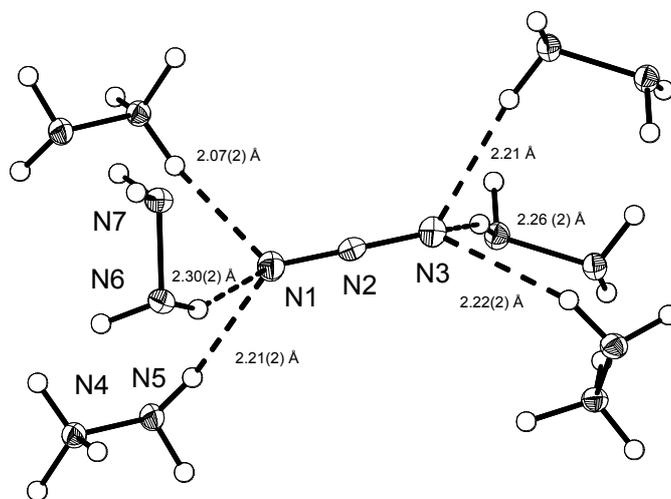
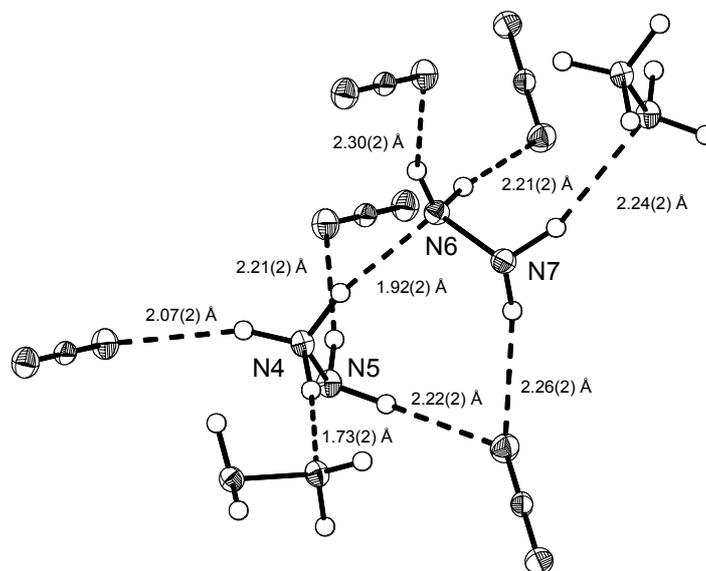


Abbildung 7: Wasserstoffbrückenbindungen zu den Azidionen von 2 als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ]: N(1)-N(2) 1.180(2), N(2)-N(3) 1.174(2), N(4)-N(5) 1.453(2), N(6)-N(7) 1.453(2); N(3)-N(2)-N(1) 179.5(2); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [ $\text{\AA}$ ] (N-H-N Winkel [ $^\circ$ ]), N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(4)-H(41)-N(6) 2.875(2) (167(2)), N(4)-H(42)-N(7) 2.747(2) (175(2)), N(4)-H(43)-N(1) 2.945(2) (161(2)), N(5)-H(51)-N(1) 3.111(2) (171(2)), N(5)-H(52)-N(3) 3.070(2) (156(2)), N(6)-H(61)-N(1) 3.133(2) (156(2)), N(6)-H(62)-N(3) 3.135(2) (173(2)), N(7)-H(71)-N(3) 3.126(2) (166(2)), N(7)-H(72)-N(5) 3.127(2) (160(2)).

Das Azidion von **2** ist über sechs Wasserstoffbrückenbindungen mit drei Hydraziniumionen sowie mit drei Hydrazinmolekülen verbunden. Die N-N Abstände der  $\text{NH}_2\cdots\text{N}$  Wasserstoffbrückenbindungen liegen zwischen 3.070(2) und 3.135(2) Å. Sie sind länger als die N-N Abstände der  $\text{NH}_3\cdots\text{N}$  Wasserstoffbrückenbindungen mit 2.945(2) Å. Dies ist auf die positive Ladung der  $\text{NH}_3$ -Gruppe zurückzuführen.



**Abbildung 8:** Wasserstoffbrückenbindungen der Hydraziniumionen und Hydrazinmoleküle in **2** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit).

Die Hydraziniumionen und Hydrazinmoleküle in **2** sind über zwei sehr kurze Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen der  $\text{NH}_3$ -Gruppe des Hydraziniumions und den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome der Hydrazinmoleküle miteinander verbunden (N-N Abstände: 2.747(2) und 2.875(2) Å). Die Bindungslängen des Azidions sind aufgrund der unterschiedlich starken Wasserstoffbrückenbindungen zu den endständigen Stickstoffatomen des Azidions unterschiedlich (1.180(2) und 1.174(2) Å).

### 1.3.4 Explosive Eigenschaften von **2**

Im Gegensatz zu **1**, das reibempfindlich ist, [28,23] zeigte **2** nur eine geringe Empfindlichkeit gegenüber Schlag und Reibung. Sowohl im Fallhammertest (5 kg, 50 cm) [61] als auch während des Verreibens in einem Mörser wurde keine Reaktion beobachtet. Elektrische Entladungen von 20 kV führten nicht zur Explosion. Schnelles Erhitzen von **2** in der Bunsenbrennerflamme ergab eine schwache Explosion, langsames Erhitzen führte zur Sublimation.

---

<b>1</b>	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
<b>2</b>	N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub>

---

**Tabelle 7:** Nach molarer Häufigkeit geordnete Produkte der Explosion von **1** und **2**.

Bei der Explosion von Hydraziniumazid (**1**) entstanden Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak. Die Explosion von Hydraziniumazid-hydrazinat (**2**) produzierte größere Mengen an Ammoniak, es wurde mehr Ammoniak als Wasserstoff gebildet. Dies deckt sich mit Untersuchungen von Kirpichev et al., [15] die Explosionen von Hydraziniumazid und Hydraziniumazid-hydrazinat unter einem Druck von 30 bar Argon durchführten.

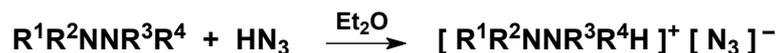
## 1.4 Methylierte Derivate von Hydraziniumazid

Alle durch Substitution der Wasserstoffatome des Hydraziniumions mit Methylgruppen hervorgehenden Methylhydraziniumazide wurden hergestellt und die Auswirkungen der Substitution auf die Eigenschaften untersucht. [23, 25, 62, 63, 64]

Dabei können zwei verschiedene Arten von Hydraziniumaziden unterschieden werden: Addukte von HN<sub>3</sub> mit Hydrazinen sowie Hydraziniumazide mit permethylierten Stickstoffatomen. Die permethylierten Verbindungen können kein HN<sub>3</sub> eliminieren, ihre Eigenschaften sind damit anders.

### 1.4.1 Synthese

Aus den freien, methylierten Hydrazinen wurden die Hydraziniumazide durch Umsetzung mit einer etherischen Lösung von HN<sub>3</sub> hergestellt.

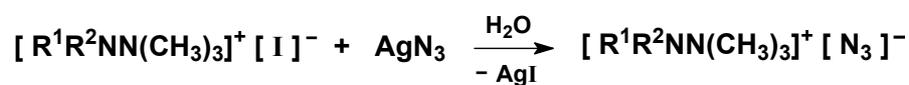


	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
<b>3</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	H
<b>4</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>5</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
<b>6</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
<b>7</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

**Tabelle 8:** HN<sub>3</sub> Addukte von methylierten Hydrazinen.

**3** und **4** fielen bei der Reaktion als farblose Feststoffe aus, während **5** und **6** eine zweite flüssige Phase im Reaktionsgemisch bildeten. Die Reaktion von Tetramethylhydrazin mit einer etherischen Lösung von HN<sub>3</sub> ergab eine Lösung. Ether wurde abdestilliert, es wurde ein bei Raumtemperatur ein gelbes Öl erhalten, das durch fraktionierte Sublimation bei -78 °C gereinigt wurde. **3** und **4** wurden durch Sublimation bei Raumtemperatur gereinigt, **5-7** wurden bei tiefen Temperaturen sublimiert, da die Substanzen dann fest sind.

Hydraziniumazide können auch permethylierte Stickstoffatome enthalten. Versuche zur direkten Umsetzung von Hydrazinen mit Alkylaziden waren nicht erfolgreich, [25] so dass die Triorganylhaziniumazide aus den entsprechenden Halogeniden und Silberazid hergestellt wurden. Während Addukte von HN<sub>3</sub> mit Hydrazinen sehr leicht HN<sub>3</sub> abspalten, ist die Abspaltung von Methylazid bei den permethylierten Verbindungen nicht möglich. Die Synthese kann daher in Wasser erfolgen, da Wasser im Vakuum entfernt werden kann.



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>8</b>	H	H
<b>9</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>10</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

**Tabelle 9:** Hydraziniumazide mit permethyliertem Stickstoffatom.

Zu einem Überschuss Silberazid wurden die Hydraziniumiodide gegeben. Nach 12 Stunden wurde Silberiodid abfiltriert und Wasser im Vakuum entfernt. **8** und **9** wurden aus Methanol umkristallisiert, **10** kristallisierte nicht.

Die  $\text{HN}_3$ -Addukte **3-7** sind oxidationsempfindlich. Die Oxidationsempfindlichkeit nimmt mit steigender Anzahl an Methylgruppen zu. Bei Kontakt mit Luft färbten sich die Substanzen gelb, längere Einwirkung von Luft führte zu braunen und schließlich dunkelbraunen bis schwarzen, zähen Rückständen. Die festen Verbindung **3**, **4** und **8-10** sind hygroskopisch.

### 1.4.2 Charakterisierung

Die charakteristischen Absorptionen des Azidions bei ca.  $2030\text{ cm}^{-1}$  (IR) und ca.  $1330\text{ cm}^{-1}$  (Raman) können in den Schwingungsspektren aller Verbindungen beobachtet werden. **7** zeigt zusätzliche Banden bei  $2131\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $2129\text{ cm}^{-1}$  (Raman), die  $\text{HN}_3$  zugeordnet werden.  $\text{HN}_3$  entsteht durch Dissoziation von **7**.

Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  zeigen für **3-10** jeweils ein Singulett für alle NH-Protonen. Das NH-Signal verschiebt sich mit steigender Anzahl von Methylgruppen zu tieferem Feld, sowohl für die  $\text{HN}_3$  Addukte **3-6** als auch für die permethylierten Verbindungen **8** und **9**. Das Signal von **7** ( $\delta = 6.22$ ) liegt ist als einzige Ausnahme bei höherem Feld als das NH-Signal der monomethylierten Verbindung **3**.

Die Signale der Azidionen in den  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektren von **3-10** außer **7** sind in der Nähe von  $\delta = -132$  und  $\delta = -275$ . Das Signal der endständigen Stickstoffatome von **7** ist bei  $\delta = -254$  zu finden, was auf eine andere Umgebung des Azidions schließen lässt.

Das entsprechende Signal des unter 1.5 beschriebenen Phenylhydraziniumazid-phenylhydrazinats **14** erscheint bei  $\delta = -255$ , das NH Signal von **14** bei  $\delta = 4.41$ . **7** ist daher in Analogie ein Addukt von Tetramethylhydraziniumazid mit Tetramethylhydrazin. Die Hydrazinstickstoffatome erscheinen als ein breites Signal im  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum. Die Hydrazinstickstoffatome der mehrfach methylierten Verbindungen **4-7** zeigen kein Signal.

Aufgrund des Quadrupolmoments von  $^{14}\text{N}$  sind Signale von Stickstoffatomen in unsymmetrischer Umgebung breiter als die Signale von symmetrisch umgebenen Stickstoffatomen. [59, 65] In den  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektren sind Signale von Hydraziniumkationen deshalb nur manchmal unter den verwendeten Meßbedingungen sichtbar. Signale der Hydrazinstickstoffatome der permethylierten Verbindungen **8-10** werden zwischen  $\delta = -291$  (**10**) und  $\delta = -306$  (**8**) gefunden. Das Signal der Hydrazinstickstoffatome von **3** liegt bei  $\delta = -323$ .

	NH ( $^1\text{H-NMR}$ )	$^{14}\text{N-NMR}$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ (IR)	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3^-)$ (Raman)	Smp.
<b>3</b>	6.89	-134 -278 -323	2037	1340	68
<b>4</b>	7.11	-134 -275	2017	1329	38
<b>5</b>	7.33	-134 -275	2034	1339	-8
<b>6</b>	7.54	-134 -275	–	1336	10
<b>7</b>	6.22	-130 -255	2131 (HN <sub>3</sub> ) 2018	1331	-20
<b>8</b>	6.21	-133 -278 -306	2055	1327	174
<b>9</b>	6.49	-131 -278 -301	2037	1332	174
<b>10</b>	–	-132 -278 -291	2009	1321	180

**Tabelle 10:** Charakteristische Daten für methylierte Hydraziniumazide;  
chemische Verschiebungen in ppm, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  und Schmelzpunkte in  $^{\circ}\text{C}$ .

Die Signale der  $\text{CH}_3$  Gruppen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren erscheinen bei vergleichbaren Verschiebungen wie die Signale der Ausgangsverbindungen.

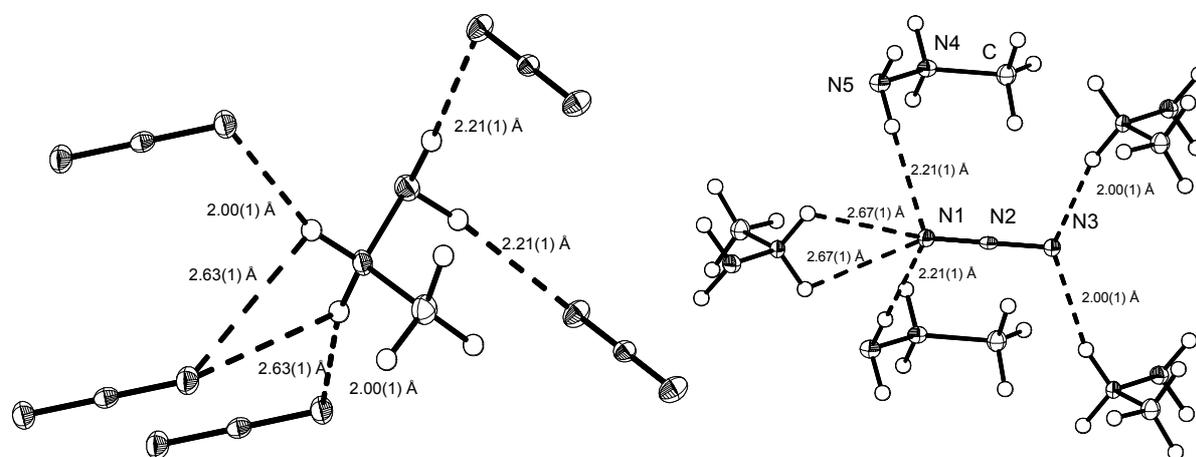
Auffallend sind die niedrigen Schmelzpunkte der  $\text{HN}_3$  Addukte **4-7** und ihre Leichtflüchtigkeit. **7** sublimiert bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  noch merklich. Der Grund für die abnehmenden Schmelzpunkte ist in der Wechselwirkung zwischen  $\text{HN}_3$  und Hydrazin zu finden. Mit steigender Anzahl an Methylgruppen stehen weniger Protonen für Wasserstoffbrückenbindungen zu Verfügung, so dass das Azidion weniger stark an die Hydraziniumionen gebunden ist.

Der im Vergleich zu **4** und **6** niedrige Schmelzpunkt von **5** ist durch die Anordnung der Moleküle im Kristall (s. Abbildung 12) begründet.

Die permethylierten Salze **8-10** haben Schmelzpunkte um 180 °C, hier hat die Zahl der Methylgruppen kaum Auswirkungen auf den Schmelzpunkt.

### 1.4.3 Kristallstrukturen von 3-5 und 8

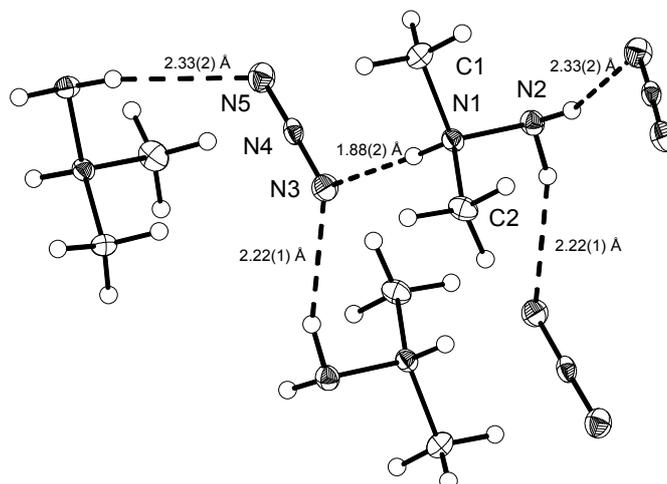
Die Bindungsparameter der Methylhydrazinium [66] und *N,N,N*-Trimethylhydraziniumionen [67] stimmen mit Literaturdaten überein. Die von Walther untersuchte Struktur von *N,N*-Dimethylhydraziniumazid **4** [46] wird zum Vergleich ebenfalls diskutiert.



**Abbildung 9:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Methylhydrazinium- und Azidionen in **3** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-N(2) 1.167(1), N(2)-N(3) 1.184(1), N(4)-N(5) 1.438(1), C-N(4) 1.484(1), N(1)-N(2)-N(3) 179.6(1), N(5)-N(4)-C 116.81(9); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N<sup>+</sup>-H Abstände sind in den Abbildungen angegeben: N(4)-H(4)<sup>+</sup>·N(1) 2.966(1) (102.7(8)), N(4)-H(4)<sup>+</sup>·N(3) 2.8815(7) (163(1)), N(5)-H(5)<sup>+</sup>·N(1) 3.1018(9) (174(1)).

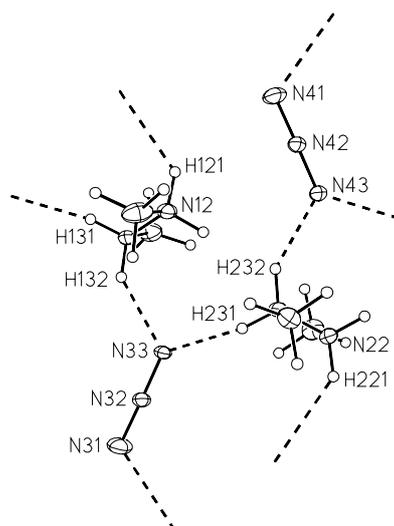
Das Methylhydraziniumkation von **3** ist über sechs Wasserstoffbrückenbindungen mit benachbarten Azidionen verbunden. Beide Wasserstoffatome der endständigen NH<sub>2</sub> Gruppe bilden je eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem N(1)-Atom eines Azidions (N-N Abstand 3.1018(9) Å). Die Wasserstoffatome des zentralen Stickstoffatoms bilden Wasserstoffbrückenbindungen zum N(3)-Atom eines Azidions (N-N Abstand 2.8815(7) Å). Zusätzlich sind beide H-Atome an Wasserstoffbrückenbindungen zu einem N(1)-Azidstickstoffatom beteiligt (N-N Abstand 2.966(1) Å). Das Azidion ist somit über sechs Wasserstoffbrückenbindungen an fünf Methylhydraziniumionen gebunden. Die Wasserstoffbrückenbindungen zum protonierten, zentralen Stickstoffatom des

Methylhydraziniumazidions sind kürzer als die zum endständigen Stickstoffatom. Die N-N Bindungslängen des Azidions sind aufgrund der unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen zu den endständigen Azidstickstoffatomen unterschiedlich (N(1)-N(2): 1.167(1) Å; N(2)-N(3): 1.184(1) Å). Die N(2)-N(3) Bindung ist aufgrund der stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen zu N(3) etwas länger.



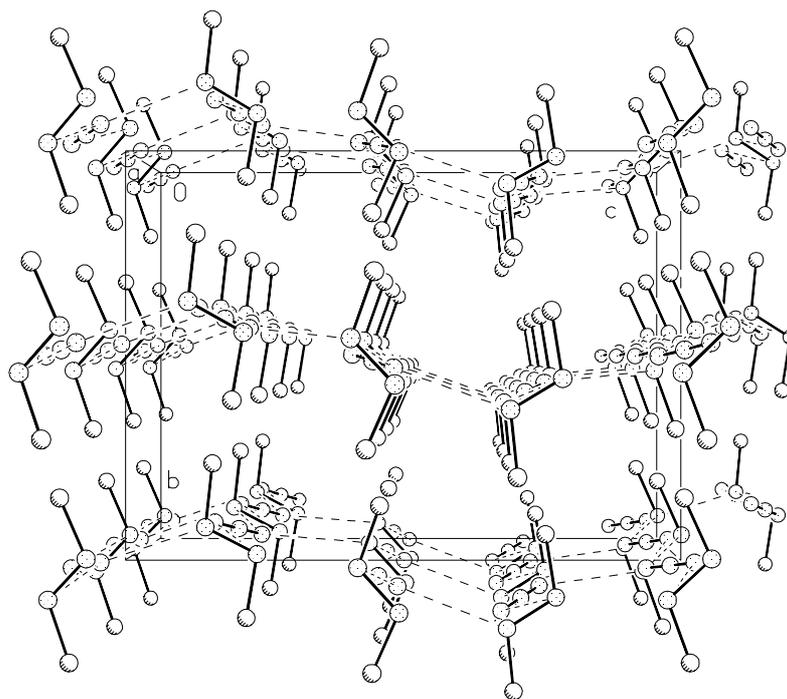
**Abbildung 10:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den *N,N*-Dimethylhydrazinium- und Azidionen in **4** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-N(2) 1.445(1), N(1)-C(1) 1.482(1), N(1)-C(2) 1.482(2), N(3)-N(4) 1.187(1), N(4)-N(5) 1.165(1); N(2)-N(1)-C(1) 108.85(9), N(2)-N(1)-C(2) 114.54(8), C(1)-N(1)-C(2) 111.84(9), N(5)-N(4)-N(3) 178.6(1); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N-H Abstände sind im Bild angegeben: N(1)-H(1)··N(3) 2.763(1) (176(1)), N(2)-H(2)··N(5) 3.149(1) (160(1)), N(2)-H(3)··N(3) 3.102(1) (159(1)).

Das Azidion von *N,N*-Dimethylhydraziniumazid **4** ist über eine kurze (N-N Abstand 2.763(1) Å) und zwei lange Wasserstoffbrückenbindungen (N-N Abstände 3.149(1) und 3.102(1) Å) mit den drei Wasserstoffatomen des *N,N*-Dimethylhydraziniumions verbunden. Die kurze Wasserstoffbrückenbindung verbindet das Azidion mit dem protonierten N(1) Stickstoffatom, die längeren Wasserstoffbrückenbindungen die NH<sub>2</sub>-Gruppe mit dem Azidion. Das Azidion zeigt wie auch bei **3** unterschiedliche Bindungslängen (1.165(1) und 1.187(1) Å). Die N(4)-N(5) Bindung ist kürzer als die N(4)-N(3) Bindung. Dies wird durch die schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen des N(5)-Stickstoffatoms gegenüber dem N(3) Stickstoffatom erklärt.



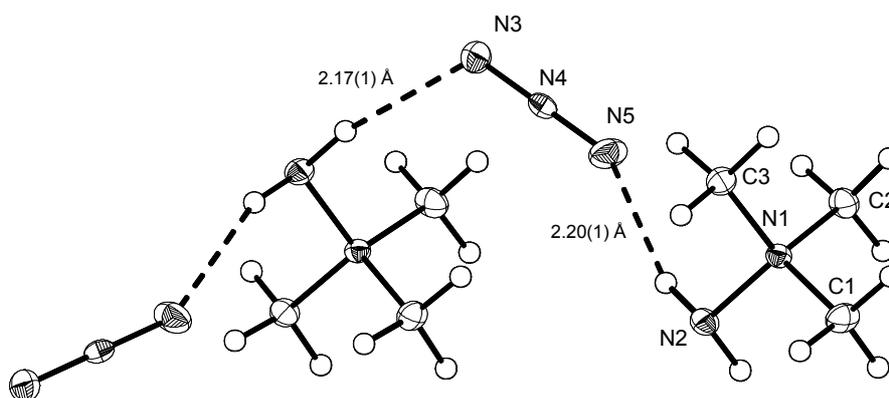
**Abbildung 11:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den *N,N'*-Dimethylhydrazinium- und Azidionen in **5** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(11)-N(12) 1.471(5), C(21)-N(22) 1.488(4), N(12)-N(13) 1.446(3), N(22)-N(23) 1.441(3), N(13)-C(14) 1.476(4), N(23)-C(24) 1.471(4), N(31)-N(32) 1.166(4), N(41)-N(42) 1.173(4), N(32)-N(33) 1.182(4), N(42)-N(43) 1.186(4); C(11)-N(12)-N(13) 108.7(3), C(21)-N(22)-N(23) 107.3(2), N(12)-N(13)-C(14) 111.4(3), N(22)-N(23)-C(24) 109.5(2), N(31)-N(32)-N(33) 178.6(4), N(41)-N(42)-N(43) 178.4(3); Torsionswinkel: C(11)-N(12)-N(13)-C(14) 175.2(3), C(21)-N(22)-N(23)-C(24) 176.6(3); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å]: N(12)-N(3) 2.993(5), N(22)-N(41) 3.033(4), N(12)-N(23) 3.296(4), N(13)-N(33) 2.776(3), N(23)-N(43) 2.760(4), N(13)-N(22) 3.258(4), N(13)-N(43) 2.816(4), N(23)-N(33) 2.839(3).

Für die Strukturbestimmung von **5** wurden verzwilligte Kristalle verwendet. In der asymmetrischen Einheit sind zwei *N,N'*-Dimethylhydrazinium- und zwei Azidionen vorhanden. Die Lagen der NH Wasserstoffatome konnten nicht eindeutig bestimmt werden. Deshalb wurden die drei Wasserstoffatome des Hydraziniumkations auf die vier theoretisch möglichen Positionen verteilt (jede Position zu 75% besetzt) und auf geometrisch optimierten Lagen ohne freie Verfeinerung in die Rechnung einbezogen. Der Torsionswinkel der Methylgruppen der *N,N'*-Dimethylhydraziniumionen beträgt mit 175.2(3)° und 176.6(3)° fast 180°. Diese Konformation wird über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Die Azidionen in **5** sind über drei Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils drei Hydraziniumionen verbunden. Die N(3) Atome des Azidions haben dabei jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen, das N(1) Atom nur eine Wasserstoffbrückenbindung.



**Abbildung 12:** Schichten in der Kristallstruktur von **8**.

Die über Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen *N,N'*-Dimethylhydrazinium- und Azidionen bilden Schichten. Die Methylgruppen befinden sich über und unter diesen Schichten. Die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Schichten erklären den niedrigen Schmelzpunkt der Verbindung.



**Abbildung 13:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen *N,N,N*-Trimethylhydrazinium- und Azidionen in **8** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-N(2) 1.459(1), N(1)-C(1) 1.489(2), N(1)-C(2) 1.497(2), N(1)-C(3) 1.493(2), N(3)-N(4) 1.180(2), N(4)-N(5) 1.163(2); N(2)-N(1)-C(1) 107.2(9), N(2)-N(1)-C(3) 107.14(9), N(2)-N(1)-C(2) 112.95(9), N(5)-N(4)-N(3) 179.9(1); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å], N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(2)-H(1)··N(5) 3.102(2) (161(1)), N(2)-H(2)··N(3) 3.108(2) (167(1)).

Die Azidionen von **8** sind über zwei ungefähr gleich lange Wasserstoffbrückenbindungen mit den *N,N,N*-Trimethylhydraziniumionen verbunden (N-N Abstände 3.102(2) und 3.108(2) Å). Die N-N Abstände sind ungefähr gleich groß wie die N-N Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den endständigen NH<sub>2</sub>-Gruppen und den Azidionen in den Verbindungen **3-5**, sind aber größer als die N-N Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den protonierten Stickstoffatomen und den Azidionen in den Verbindungen **3-6**.

#### 1.4.4 Explosive Eigenschaften

Die Azide **3-10** zeigten nur schwache Schlag- und Reibempfindlichkeit. Im Fallhammertest (5 kg, 50 cm) wurde bei allen Verbindungen keine Explosion beobachtet. Sowohl beim Verreiben der Verbindungen in einem Mörser als auch mit einer elektrischen Entladung von 20 kV traten keine Explosionen auf. Schnelles Erhitzen mit einem Bunsenbrenner führte bei den Verbindungen **3-8** zur Explosion, **9** explodierte nur sehr schwach und **10** brannte nur. Die bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen **5-7** zeigten sehr heftige Explosionen. **5** beschädigte das Elementaranalysegerät durch eine Explosion, so dass von manchen Verbindungen aufgrund von Sicherheitsbedenken keine Elementaranalysen durchgeführt werden. Die heftigen Explosionen wurden wahrscheinlich durch die schwache Bindung von HN<sub>3</sub> in diesen Verbindungen verursacht. Bei langsamem Erhitzen (Heizrata ca. 10°/min) sublimierten die HN<sub>3</sub>-Addukte **3-7**, die permethylierten Salze **8-10** schmolzen.

<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
HN <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
NH <sub>3</sub>				

**Tabelle 11:** Nach molarer Häufigkeit geordnete Produkte der Explosion von **3-5**, **8** und **9**.

Während bei der Explosion von **3** noch große Mengen Wasserstoff entstanden, entstand bei den höher methylierten Verbindungen zunehmend weniger Wasserstoff. Alle Verbindungen produzierten Methan, die höher methylierten Verbindungen außerdem methylierte Amine. Je mehr Methylgruppen im Molekül vorhanden waren, desto größer war der Anteil an

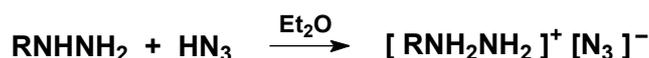
methylierten Aminen, die aus einer unvollständigen Zersetzung stammen. Nach der Explosion wurde bei keiner Verbindung Ruß in der Stahlbombe gefunden.

## 1.5 Monosubstituierte Derivate von Hydraziniumazid

Je mehr organische Substituenten an Hydraziniumazid gebunden sind, desto mehr ändern sich die Eigenschaften. Die Explosivität wird durch große organische Reste verringert, da Kohlenwasserstoffreste keinen Energiebeitrag zur Explosion leisten. Daher sind monosubstituierte Derivate die erfolgversprechendsten Verbindungen für eine praktische Anwendung. [62,68]

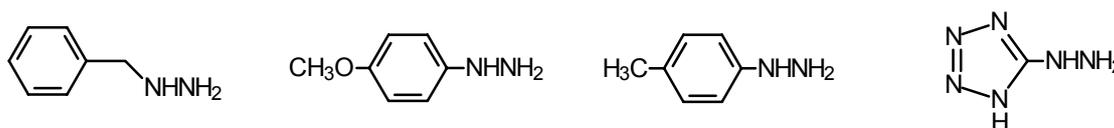
### 1.5.1 Synthese

Die Synthese erfolgte auch hier durch Zugabe einer Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether zum wasserfreien Organylhydrazin. [62,68]



	11	12	13	14	15	16
R	Et	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	Ph	$\text{OHCH}_2\text{CH}_2$	$\text{NH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2$

**Tabelle 12:**  $\text{HN}_3$  Addukte von monoorganylsubstituierten Hydrazinen.



**Tabelle 13:** Hydrazine, deren Umsetzungen nicht erfolgreich waren.

**13** und **14** fielen bei der Reaktion als farblose Feststoffe aus, **11**, **12** und **15** bildeten eine zweite flüssige Phase im Reaktionsgemisch. **16** bildete eine zweite flüssige Phase, die bei längerem Rühren immer zäher wurde und erst nach vier Wochen ihre endgültige Konsistenz erreicht hatte. Die Reaktion von  $\text{HN}_3$  mit 2-Hydroxyethylhydrazin und Ethylendihydrazin lief nicht stöchiometrisch ab, sondern ergab Addukte, die nur 50 % (**15**) bzw. 90 % (**16**) der theoretischen Menge  $\text{HN}_3$  enthielten. Aus der Reaktion von Phenylhydrazin mit  $\text{HN}_3$  wurde Phenylhydrazinium-phenylhydrazinat (**14**) isoliert. Das von Walther beschriebene

Phenylhydraziniumazid [23] konnte trotz mehrmaliger Wiederholung der Reaktion selbst mit großem Überschuss von  $\text{HN}_3$  nicht reproduziert werden. Das von Walther [23] erwähnte Acetylhydraziniumazid war ebenfalls nicht reproduzierbar. **13** und **14** konnten durch Sublimation gereinigt werden. **11**, **12**, **15** und **16** wurden selbst bei tiefen Temperaturen nicht fest, nur die Viskosität der Lösung nahm zu. Bei den Reaktionen von *p*-Tolylhydrazin, *p*-Methoxyphenylhydrazin und Tetrazolhydrazin mit etherischen  $\text{HN}_3$  Lösungen konnte nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Vakuum kein Azid nachgewiesen werden. Überhaupt konnte aus keinem der bis jetzt untersuchten, bei Raumtemperatur festen Hydrazine ein  $\text{HN}_3$  Salz erhalten werden. [25] Wurde zu einer Lösung eines festen Organylhydrazins  $\text{HN}_3$  gegeben, fiel das Addukt nicht aus. Wurde das Lösungsmittel durch Zugabe eines unpolaren Lösungsmittels unpolarer gemacht, fiel das Organylhydrazin aus. Beim Einengen im Vakuum wurde zuerst  $\text{HN}_3$  entfernt, dann das Lösungsmittel, so dass schließlich wieder das Organylhydrazin erhalten wurde.

Die Reaktion von Benzylhydrazin mit etherischer  $\text{HN}_3$  Lösung ergab einen farblosen Feststoff, dessen Ramanspektren eine Azidbande bei  $1330\text{ cm}^{-1}$  aufwies. Nach zweimonatiger Lagerung im Vakuum befanden sich an den Wänden des Reaktionsgefäßes Kristalle, die durch Röntgenstrukturanalyse als *N,N*-Dibenzylhydrazin **17** identifiziert wurden. Eine massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionsmischung ergab, dass in der Reaktionsmischung Hydrazin, Benzylhydrazin, *N,N*-Dibenzylhydrazin und Tribenzylhydrazin vorhanden waren. Das ramanspektroskopisch nachgewiesene Azid war somit an Hydrazin gebunden, das durch Wanderung des Benzylrestes entstanden ist.

Die Verbindungen **11-16** sind oxidationsempfindlich. **13** ist relativ unempfindlich und kann mehrere Tage an Luft gelagert werden, bevor eine Verfärbung eintritt. Die flüssigen Verbindungen sind empfindlicher. Bei Kontakt mit Luft färbten sich die Substanzen gelb, längere Einwirkung von Luft führte zu braunen und schließlich dunkelbraunen bis schwarzen, zähen Rückständen. Die festen Verbindungen **13** und **14** sind nur sehr schwach hygroskopisch, bei **14** erfolgte die Zersetzung durch Eliminierung von  $\text{HN}_3$  und verschiedene Oxidationsprozesse an Luft deutlich schneller als das Zerfließen durch Anziehung von Wasser.

## 1.5.2 Charakterisierung

	NH ( $^1\text{H-NMR}$ )	$^{14}\text{N-NMR}$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ (IR)	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3^-)$ (Raman)	Smp.
<b>11</b>	7.01	-127 -272	2022	1338	–
<b>12</b>	6.56	–	–	1337	–
<b>13</b>	7.26	-134 -277	2037	1340	137
<b>14</b>	4.44	-129 -255	2037	1330	68
<b>15</b>	6.19	-134 -277	2037	1335	–
<b>16</b>	7.06	-128 -270	2023	1339	–

**Tabelle 14:** Charakteristische Daten für monoorganylsubstituierte Hydraziniumazide; chemische Verschiebungen in ppm, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  und Schmelzpunkte in  $^{\circ}\text{C}$ .

Die charakteristischen Absorptionen des Azidions bei ca.  $2030\text{ cm}^{-1}$  (IR) und ca.  $1330\text{ cm}^{-1}$  (Raman) werden in den Schwingungsspektren von **11-16** beobachtet.

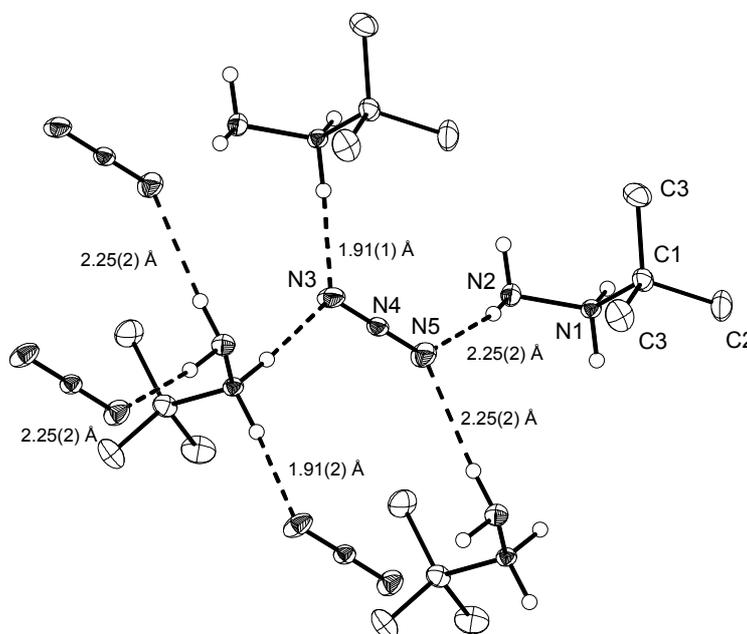
Die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  zeigen für **11-16** für alle NH-Protonen eines Organylhydraziniumions jeweils ein Signal zwischen  $\delta = 6.56$  (**12**) und  $\delta = 7.26$  (**13**). Das Signal von **15** ist zu höherem Feld verschoben, da das OH Proton von **15** ebenfalls in diesem Signal enthalten ist. Das NH Signal von **14** liegt mit  $\delta = 4.44$  bei höherem Feld als das NH-Signal aller anderen Organylhydraziniumazide.

Die Signale der Azidstickstoffatome in den  $^{14}\text{N-NMR}$  Spektren von **11-13** und **15-16** sind in der Nähe von  $\delta = -130$  und  $\delta = -273$ , die Signale von **14** sind bei  $\delta = -129$  und  $\delta = -255$ . Ähnlich wie bei **7** ist auch bei **14** das Signal der beiden endständigen Stickstoffatome zu tiefem Feld verschoben. Dies deutet auf eine andere Umgebung des Azidions hin. Die Signale der Hydrazinstickstoffe der Verbindungen **11-16** wurden in den  $^{14}\text{N-NMR}$  Spektren nicht beobachtet.

Die Signale der Kohlenwasserstoffreste in den  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektren erscheinen für **11-15** bei vergleichbaren Verschiebungen wie die Signale der Ausgangsverbindungen.

Der Schmelzpunkt von 137 °C von *tert*-Butylhydraziniumazid **13** ist der höchste Schmelzpunkt eines Adduktes von  $\text{HN}_3$  mit einem Organylhydrazin.

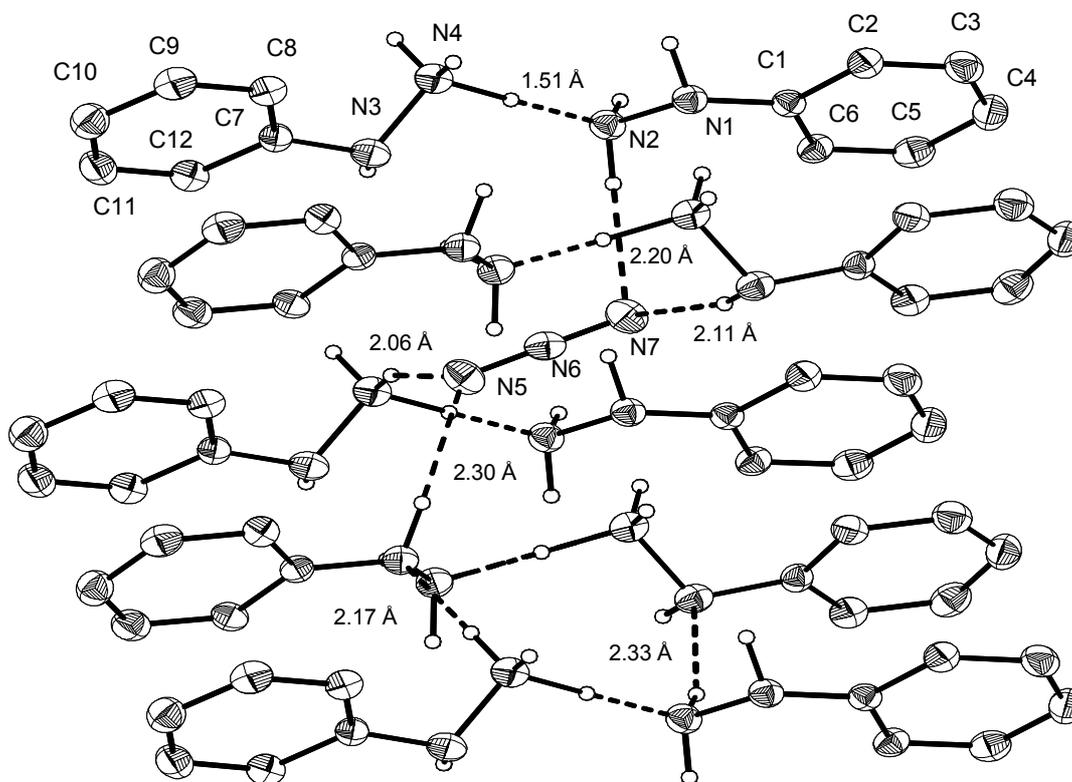
### 1.5.3 Kristallstrukturen von **13**, **14** und **17**



**Abbildung 14:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen *tert*-Butylhydrazinium- und Azidionen in **13** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-N(2) 1.441(2), N(1)-C(1) 1.522(2), N(3)-N(4) 1.183(2), N(4)-N(5) 1.159(2); N(2)-N(1)-C(1) 120.1(1), N(5)-N(4)-N(3) 180.0(1), C(3A)-C(1)-N(1) 108.43(8), C(3)-C(1)-N(1) 108.44(8), N(1)-C(1)-C(2) 104.1(1); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N··H Abstände sind im Bild angegeben: N(1)-H(1)··N(3) 2.839(1) (175(1)), N(2)-H(2)··N(5) 3.136(1) (167(1)).

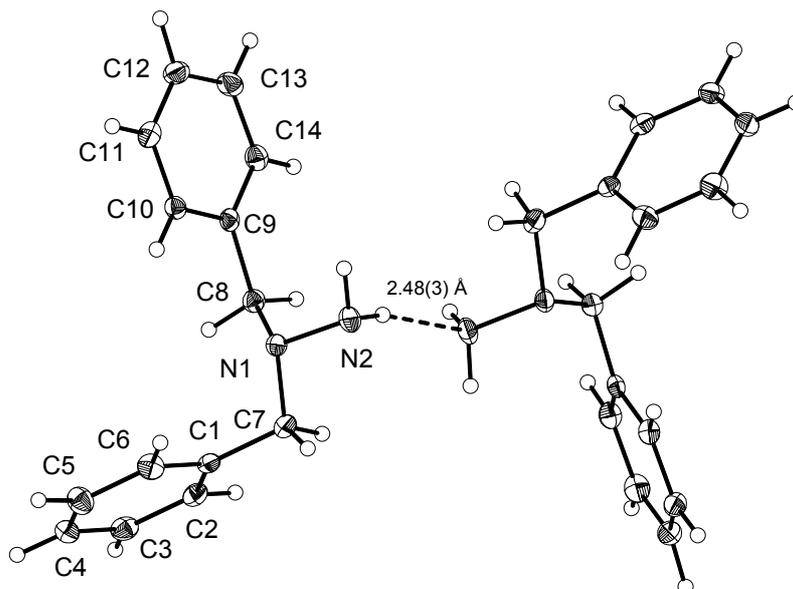
Die Bindungsparameter des *tert*-Butylhydraziniumions in **13** entsprechen den Literaturwerten. [69] Die Azidionen werden über vier Wasserstoffbrückenbindungen von vier verschiedenen *tert*-Butylhydraziniumionen gebunden. Beide endständigen Stickstoffatome besitzen zwei aus Symmetriegründen gleich lange Wasserstoffbrückenbindungen. Die Wasserstoffbrückenbindungen des N(3)-Azidstickstoffatoms zu den protonierten N(1)-Atomen (N-N Abstand 2.839(1) Å) sind kürzer als die Abstände zwischen N(5) und dem nichtprotonierten N(2) Atom (N-N Abstand 3.136(1) Å). Das Azidion weist in Analogie zu den methylierten Verbindungen aufgrund verschiedener Wasserstoffbrückenbindungen zu den äußeren Stickstoffatomen zwei verschiedenen Bindungslängen auf (N(3)-N(4) 1.183(2), N(4)-

N(5) 1.159(2)). Die N(3)-N(4) Bindung ist aufgrund der stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen zum N(3)-Atom länger.



**Abbildung 15:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Phenylhydrazin und den Phenylhydrazinium- und Azidionen in **14** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-N(2) 1.447(4), N(1)-C(1) 1.407(4), N(3)-N(4) 1.458(4), N(3)-C(7) 1.413(4), N(5)-N(6) 1.185(4), N(6)-N(7) 1.180(4), N(2)-H(43) 1.50(4), C(1)-N(1)-N(2) 117.9(2), N(4)-H(43)-N(2) 178(3), C(7)-N(3)-N(4) 114.8(3), N(7)-N(6)-N(5) 178.9(3), C(2)-C(1)-N(1) 117.6(3), C(6)-C(1)-N(1) 123.9(3); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N<sup>+</sup>H Abstände sind im Bild angegeben: N(1)-N(5) 3.16 (151(1)), N(2)-N(7) 3.10 (162(1)), 2 N(2)-N(3) 3.24 (160(1)), N(3)-N(7) 2.9536 (164(1)), N(4)-N(1) 3.06 (162(1)), N(4)-N(5) 2.92 (160(1)), N(4)-N(1) 3.43 (142(1)), N(4)-N(2) 2.73 (177(1)).

In **14** werden zwei Phenylhydrazinmoleküle durch eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Proton verbrückt, so dass formal ein Hydrogen-bis-phenylhydrazinkation entsteht. Die Bindungsparameter der Phenylhydrazinmoleküle stimmen innerhalb der Standardabweichung mit Phenylhydraziniumchlorid überein. [70] Das Azidion ist über vier ungefähr gleich starke Wasserstoffbrückenbindungen mit vier verschiedenen Phenylhydrazinmolekülen verbunden. Daher sind die N-N Bindungslängen im Azidion ungefähr gleich (1.185(4) und 1.180(4) Å). Zwischen den Phenylhydrazinmolekülen gibt es weitere Wasserstoffbrückenbindungen. N(3) ist mit N(1) und N(4) mit N(1) über eine Wasserstoffbrückenbindung verbunden.



**Abbildung 16:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Dibenzyldiazinmolekülen in **17** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-N(2) 1.446(7), N(2)-H(21) 0.97(2), N(2)-H(22) 0.88(3), N(1)-C(8) 1.467(3), C(7)-N(1) 1.458(9), N(1)-N(2)-H(21) 110(1), N(1)-N(2)-H(22) 108(2), H(21)-N(2)-H(22) 106(2), N(1)-C(8)-H(82) 103.7(9), N(1)-C(7)-C(1) 112.0(2), N(1)-C(7)-H(71) 111.4(9), N(2)-N(1)-C(7) 107.0(1), N(2)-N(1)-C(8) 111.4(1), C(7)-N(1)-C(8) 111.0(1); Wasserstoffbrückenbindung: N-N Abstand [Å] (NHN Winkel [°]), der N-H Abstand ist im Bild angegeben: N(2)-N(2) 3.351(1) (168(2)).

Die Bindungsparameter von Dibenzyldiazin **17** stimmen mit *N,N'*-Dibenzylbenzohydrazid überein. [71] Zwei Dibenzyldiazinmoleküle sind über eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den NH<sub>2</sub> Gruppen verbunden.

### 1.5.4 Explosive Eigenschaften

Die Azide **11-16** zeigten nur schwache Schlag- und Reibempfindlichkeit. Im Fallhammertest (5 kg, 50 cm) wurde bei allen Verbindungen keine Explosion beobachtet. [61] Sowohl beim Verreiben der Verbindungen in einem Mörser als auch mit einer elektrischen Entladung von 20 kV traten keine Explosionen auf. Schnelles Erhitzen mit einem Bunsenbrenner führte bei den Verbindungen **11-16** mit Ausnahme von **14** zur Explosion. **13** explodierte nur schwach und **14** brannte nur. Die flüssigen Verbindungen **11, 12, 15** und **16** zeigten sehr heftige Explosionen.

11	15	16
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHNH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>
	H <sub>2</sub> O	
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHNH <sub>2</sub>	

**Tabelle 15:** Nach molarer Häufigkeit geordnete Produkte der Explosionen von **11**, **15** und **16**.

Das Hauptzersetzungsprodukt von **11**, **15** und **16** war Stickstoff. Die Explosion von **16** ergaben große Mengen an H<sub>2</sub>, **11** und **15** ergaben nur wenig Wasserstoff. Bei allen Verbindungen wurde Ethylen nachgewiesen. **11** und **15** zersetzten sich nicht vollständig, es fand sich noch Ethylamin im Restgas. **15** und **16** bildeten zusätzlich Ammoniak, die Hydroxygruppe von **15** wurde zu Wasser.

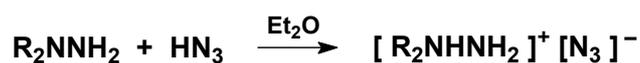
## 1.6 *N,N* und *N,N'*-disubstituierte Derivate von Hydraziniumazid

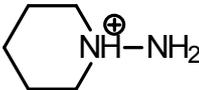
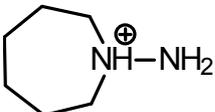
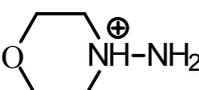
Durch Einbindung eines Hydrazinstickstoffatoms in ein Ringsystem wird die Basizität des Stickstoffatoms erhöht. Basischere Hydrazinderivate sollten zu Hydraziniumazidderivate mit höheren Schmelzpunkten und geringerer Flüchtigkeit führen.

Durch Einbindung beider Hydrazinstickstoffatome in Ringsysteme sollten bei Raumtemperatur feste, *N,N'*-disubstituierte Hydraziniumazidderivate erhalten werden.

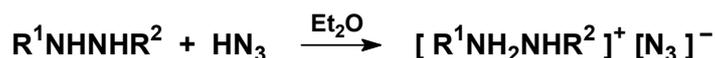
### 1.6.1 Synthese

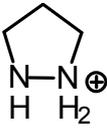
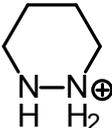
Die Synthese erfolgte wie bereits beschrieben durch Zugeben einer Lösung von HN<sub>3</sub> in Ether zum wasserfreien Organylhydrazin. [68, 72]



18	19	20	21
			

**Tabelle 16:** Kationen von *N,N*-diorganylsubstituierten Hydraziniumaziden.



22	23	24
$[EtNH_2NHEt]^+$		

**Tabelle 17:** Kationen von *N,N'*-diorganylsubstituierten Hydraziniumaziden.

Die Verbindungen **18** und **20** fielen bei der Reaktion als farblose Feststoffe aus, die Verbindungen **19** und **22-24** bildeten jeweils eine zweite flüssige Phase in der Reaktionsmischung. Bei längerer Lagerung von **19**, **23** und **24** bei  $-20\text{ °C}$  wurden Feststoffe erhalten. Die Kristallisation von **23** und **24** dauerte mehrere Wochen. **22** hat einen Schmelzpunkt unter Raumtemperatur.

Nach dreimonatiger Lagerung von **20** bildeten sich an der Gefäßwand Kristalle von **21**, das zum Vergleich aus Morpholin und  $HN_3$  synthetisiert wurde. Morpholiniumazid wurde bereits aus Azidoameisensäureethylester und Morpholin dargestellt. [73]

Sowohl die *N,N*-dialkylierten Verbindungen **18-20** als auch die *N,N'*-dialkylierten Verbindungen **21-24** sind stark oxidationsempfindlich. An Luft wurden gelbe, dann braune und schließlich zähe, dunkelbraune bis schwarze Oxidationsprodukte erhalten. Die festen Verbindungen **18-20**, **23** und **24** sind hygroskopisch.

### 1.6.2 Charakterisierung

Die charakteristischen Absorptionen des Azidions bei ca.  $2030\text{ cm}^{-1}$  (IR) und ca.  $1335\text{ cm}^{-1}$  (Raman) werden in den Schwingungsspektren von **18-24** beobachtet.

Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren in  $[D_6]DMSO$  von **18-20** und **22-24** zeigen NH-Signale zwischen  $\delta = 7.31$  (**24**) und  $\delta = 7.98$  (**18**), die bei tieferem Feld liegen als die Signale der offenkettigen, dimethylierten Verbindungen **4** und **5** ( $\delta = 7.11$  und  $\delta = 7.33$ ).

Die Signale der Azidionen im  $^{14}\text{N}$ -NMR von **18-24** sind in der Nähe von  $\delta = -130$  ( $\underline{N}\underline{N}\underline{N}$ ) und  $\delta = -273$  ( $\underline{N}\underline{N}\underline{N}$ ). Die Signale der Hydrazinstickstoffe von **18-20** und **22-24** wurden aus den unter 1.5.2 erwähnten Gründen nicht in den  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektren beobachtet.

Die Signale der Kohlenwasserstoffreste in den  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren erscheinen für **18-24** bei vergleichbaren Verschiebungen wie die Signale der Ausgangsverbindungen.

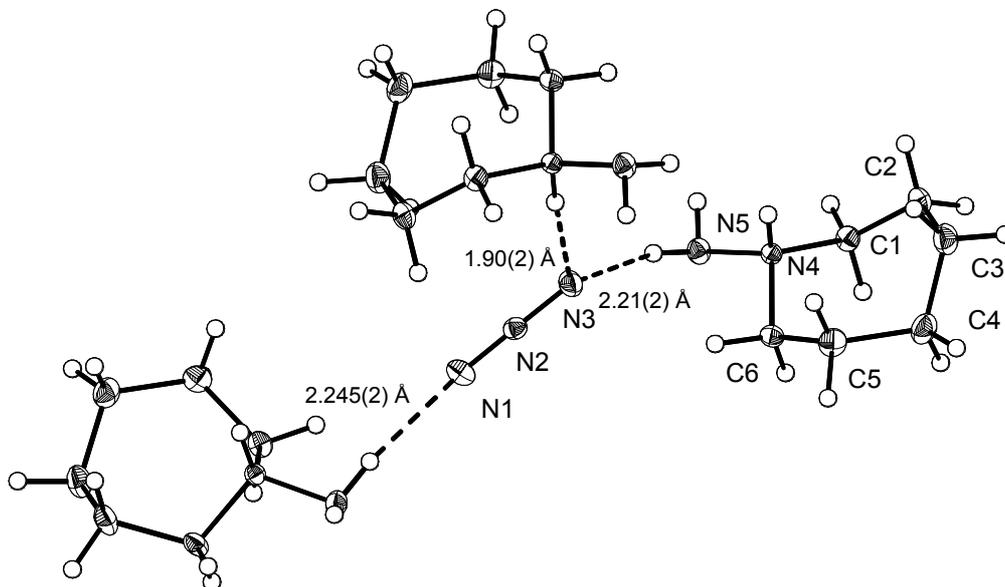
	(NH) $^1\text{H-NMR}$	$^{14}\text{N-NMR}$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ (IR)	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3^-)$ (Raman)	Smp.
<b>18</b>	7.98	-134	2037	1335	96
		-275			
<b>19</b>	7.80	-134	2037	1335	59
		-276			
<b>20</b>	7.79	-134	2037	1338	96
		-271			
<b>21</b>	6.34	-128	2037	1337	132
		-271			
		-334			
<b>22</b>	7.75	-128	2033	1338	<RT
		-267			
<b>23</b>	7.67	-128	2022	1337	>RT
		-271			
<b>24</b>	7.31	-130	2026	1337	>RT
		-276			

**Tabelle 18:** Charakteristische Daten für *N,N*- und *N,N'*-diorganylsubstituierte Hydraziniumazide; chemische Verschiebungen in ppm, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  und Schmelzpunkte in  $^{\circ}\text{C}$ .

Die Verbindungen **18** und **20**, in denen ein Hydrazinstickstoff in ein Sechsringsystem eingebunden ist, haben höhere Schmelzpunkte als *N,N*-Dimethylhydraziniumazid **4**. Auch die Verbindungen **23** und **24**, in denen ein *N,N'*-disubstituiertes Hydrazinmolekül Teil eines Ringsystems ist, sind bei Raumtemperatur im Gegensatz zu den offenkettigen, *N,N'*-dimethylierten Verbindungen **5** und **22** fest. Der Grund ist die erhöhte Basizität von Stickstoff in Sechsringsystemen. Das Siebenringsystem **19**, in dem die Basizität von Stickstoff schwächer ist, hat mit  $59\text{ }^{\circ}\text{C}$  einen merklich niedrigeren Schmelzpunkt als das Sechsringsystem **18** mit  $96\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Anwesenheit von Sauerstoff im Ringsystem von **20** wirkt sich nicht auf den Schmelzpunkt aus. Bei längerer Lagerung zersetzte sich **20**, **21** wurde gebildet.

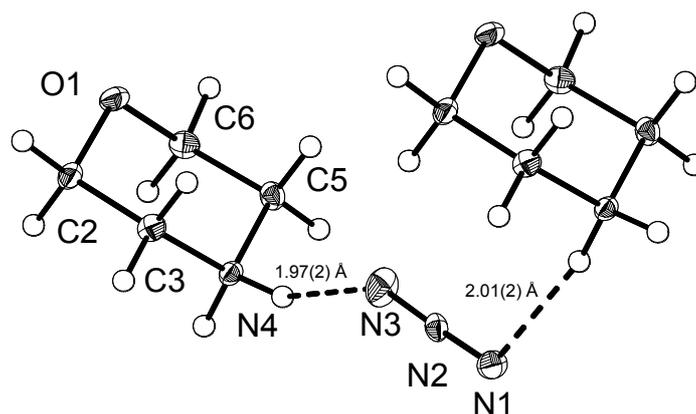
### 1.6.3 Kristallstrukturen von 19, 21 und 23

Die Bindungsparameter von *N*-Amino-1-azoniacycloheptan [74] und des Morpholiniumions, [75] stimmen mit Vergleichsverbindungen überein.



**Abbildung 17:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen *N*-Amino-1-azonia-cycloheptan- und Azidionen in **19** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-N(2) 1.166(4), N(2)-N(3) 1.184(4), N(4)-N(5) 1.453(1), N(4)-C(1) 1.506(7), N(4)-C(6) 1.503(5), C(1)-C(2) 1.513(3), C(2)-C(3) 1.526(4), C(3)-C(4) 1.521(8), C(4)-C(5) 1.531(4), C(5)-C(6) 1.507(2), N(1)-N(2)-N(3) 179.4(1), N(5)-N(4)-C(1) 108.88(8), N(5)-N(4)-C(6) 106.95(9), N(4)-C(1)-C(2) 114.3(1), N(4)-C(6)-C(5) 113.6(1), C(6)-N(4)-C(1) 112.75(8), C(1)-C(2)-C(3) 118.9(1), C(4)-C(3)-C(2) 116.2(1), C(3)-C(4)-C(5) 113.1(1), C(6)-C(5)-C(4) 115.9(1); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N<sup>+</sup>H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(4)-N(3) 2.790(2) (176(1)), N(5)-N(3) 3.082(2) (161(2)), N(5)-N(1) 3.072(2) (158(2)).

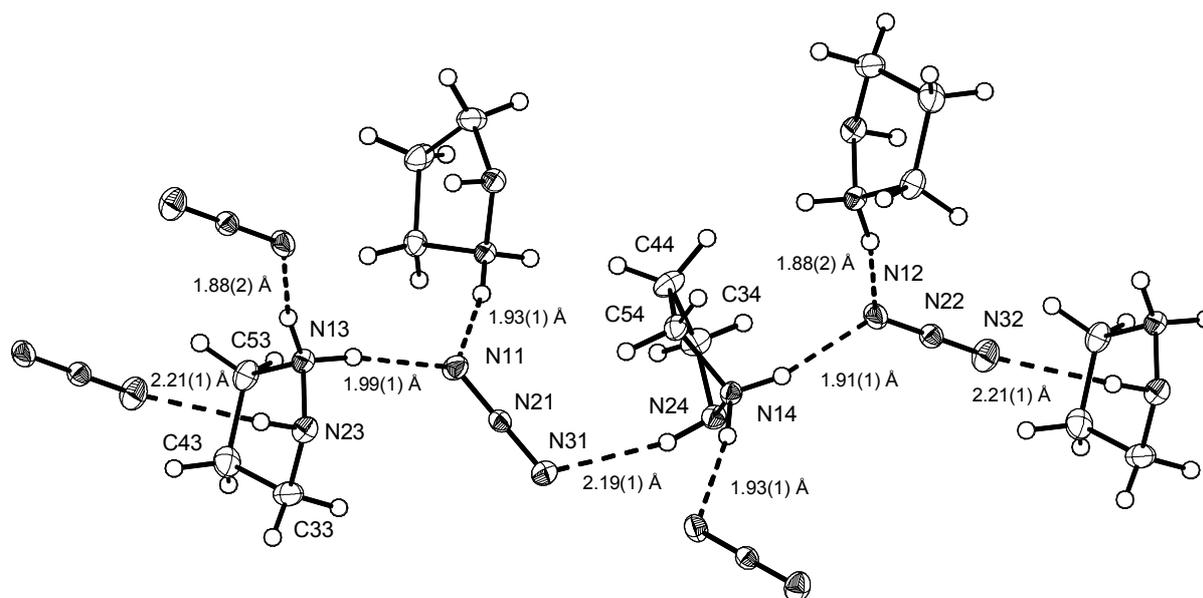
Der Siebenring nimmt wie das Azepinringsystem in Pentamethylentetrazol [74] eine Sesselkonformation ein. Das protonierte Ringstickstoffatom bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum N(3) Atom eines Azidions (N-N Abstand 2.790(2) Å). Die beiden Wasserstoffatome der endständigen NH<sub>2</sub> Gruppe bilden jeweils eine schwächere Wasserstoffbrückenbindung zu den N(1) und N(3) Atomen eines Azidion (N-N Abstände 3.082(2) Å und 3.072(2) Å). Das Azidion ist somit über drei Wasserstoffbrückenbindungen gebunden, zwei zu N(3) und eine zu N(1). Dadurch werden die unterschiedlichen Bindungslängen im Azidion erklärt (N(1)-N(2) 1.166(4) und N(2)-N(3) 1.184(4) Å).



**Abbildung 18:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Morpholinium- und Azidionen in **21** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-N(2) 1.175(3), N(2)-N(3) 1.170(4), N(4)-C(5) 1.494(2), N(4)-C(3) 1.495(2), N(3)-N(2)-N(1) 178(1), C(5)-N(4)-C(3) 111.37(9), N(4)-C(5)-C(6) 109.7(1); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N<sup>+</sup>H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N4-N1 2.903(3) (169(2)), N4-N3 2.780(3) (153(2)).

Das Azidion von **21** ist über zwei ungefähr gleich starke Wasserstoffbrückenbindungen (N-N Abstände 1.97(2) und 2.01(2) Å) an zwei Morpholiniumionen gebunden. Daher sind die Bindungslängen des Azidions gleich (1.175(3) und 1.170(4) Å). Beide NH<sub>2</sub> Wasserstoffatome des Morpholiniumions bilden Wasserstoffbrücken zu Azidionen.

Die asymmetrische Einheit von **23** enthält zwei Pyrazolidinium- und zwei Azidionen, deren Bindungsparameter sich nur geringfügig unterscheiden. Die beiden Azidionen sind über drei Wasserstoffbrückenbindungen an die Pyrazolidiniumionen gebunden. Dabei sind die N(31) und N(32) Azidstickstoffatome jeweils mit den nichtprotonierten N(24) und N(23) Ringstickstoffatomen (N-N Abstände 3.061(1) und 3.042(1) Å) und die N(11) und N(12) Azidstickstoffatome mit jeweils zwei protonierten Ringstickstoffatomen über Wasserstoffbrückenbindungen (N-N Abstände zwischen 2.789(1) und 2.826(1) Å) verbunden.



**Abbildung 19:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Pyrazolidinium- und Azidionen in **23** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(11)-N(21) 1.186(1), N(21)-N(31) 1.165(1), N(12)-N(22) 1.183(1), N(22)-N(32) 1.155(1), N(13)-N(23) 1.453(1), N(13)-C(53) 1.509(1), N(23)-C(33) 1.468(2), N(14)-N(24) 1.452(1), N(14)-C(54) 1.494(1), N(24)-C(34) 1.476(1); N(31)-N(21)-N(11) 179.7(1), N(32)-N(22)-N(12) 179.7(1), N(23)-N(13)-C(53) 109.31(8), N(13)-N(23)-C(33) 102.50(8), N(24)-N(14)-C(54) 107.38(7), N(14)-N(24)-C(34) 103.18(8); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N··H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(13)-H(131)··N(11) 2.890(1) (168(2)), N(13)-H(132)··N(12) 2.805(1) (163(1)), N(14)-H(141)··N(12) 2.789(1) (163(1)), N(24)-H(142)··N(31) 3.061(1) (164(1)), N(23)-H(232)··N(32) 3.042(1) (154(1)), N(14)-H(241)··N(11) 2.826(1) (168(1)).

### 1.6.4 Explosive Eigenschaften

Die *N,N*-dialkylierten Azide **18-21** explodierten aufgrund ihrer großen Organylsubstituenten, nicht. In der Bunsenbrennerflamme erfolgte eine schnelle Verbrennung. Die *N,N'*-dialkylierten Azide **22-24** sind weniger explosiv als *N,N'*-Dimethylhydraziniumazid **5**, sie explodierten aber in der Bunsenbrennerflamme schwach. Die Tests auf Schlag- und Reibempfindlichkeit zeigten kein Ergebnis, sind aber wenig aussagekräftig, da die Verbindungen sich an Luft sofort zersetzten.

<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	R <sub>x</sub> NH <sub>2-x</sub>
	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	

**Tabelle 19:** Nach molarer Häufigkeit geordnete Zersetzungsprodukte von **22-24**.

Die Hauptzersetzungsprodukte von **22-24** waren Wasserstoff und Stickstoff. Erstaunlicherweise entstanden bei der Explosion von **22-24** prozentual größere Mengen an Wasserstoff als bei der Explosion der monoalkylierten Hydraziniumazide **11**, **15** und **16**. Auch bei *N,N'*-Dimethylhydraziniumazid **5** wurde mehr Wasserstoff gefunden als bei *N,N*-Dimethylhydraziniumazid **4**. Als weitere Explosionsprodukte wurden Ethylen und größere Mengen alkylierter Amine nachgewiesen. Die Zersetzungsprodukte von **24** konnten nicht mehr zugeordnet werden, da hier bei der Explosion zu viele verschiedene Kohlenwasserstoffe und alkylierte Amine entstanden.

## 2 Methylhydraziniumnitrat und *N,N*-Dimethylhydraziniumnitrat

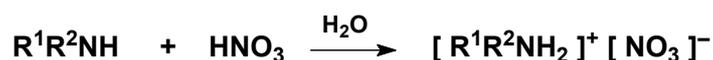
### 2.1 Übersicht

Methylhydrazin (MMH: Monomethylhydrazin) und *N,N*-Dimethylhydrazin (UDMH: unsymmetrisches Dimethylhydrazin) werden mit  $N_2O_4$  (NTO) als Oxidationsmittel in Raketentriebwerken eingesetzt. [76] Unter idealen Bedingungen werden die Endprodukte  $CO_2$ ,  $N_2$  und  $H_2O$  erhalten. Unter normalen Bedingungen findet in Raketentriebwerken keine komplette Verbrennung statt. [77] Während eines Pulsbetriebs werden die für eine vollständige Verbrennung notwendigen hohen Temperaturen nicht erreicht, [78] vor allem bei kurzen Pulszeiten (10 - 15 ms) mit kaltem Motor. Kommt der Abgasstrom in Kontakt mit kalten Oberflächen, so kann es zu einer Ablagerung von Produkten der unvollständigen Verbrennung kommen. [79] Diese Ablagerungen haben Auswirkungen auf die optische Leistung von Oberflächen, z.B. von Sensoren oder Solarzellen. [80] Die Ablagerung kann auch innerhalb des Raketentriebwerks, an der Wand der Reaktionskammer oder an der Expansionsdüse erfolgen. Die Abscheidungen werden dort erwärmt, hydrolysiert oder oxidiert. Einer der Hauptbestandteile dieser Ablagerungen sind die Nitratsalze der verwendeten Hydrazine. [81] Die Abgasströme und die Zersetzungsprodukte des Raumschiffs Galileo wurden sowohl theoretisch als auch experimentell in Vakuumkammern untersucht. [82] Methylhydraziniumnitrat wurde aus Methylhydrazin und Salpetersäure in Wasser hergestellt. [83] Wasser konnte im Vakuum nicht aus der Verbindung entfernt werden, daher wurde Methylhydraziniumnitrat in Methanol gelöst. Nach Kühlung auf  $-30\text{ °C}$  fiel die Verbindung aus. Die thermische Zersetzung von Methylhydraziniumnitrat bei Temperaturen zwischen  $80\text{ °C}$  und  $200\text{ °C}$  produziert in mengenmässiger Reihenfolge Methylamin, Wasser,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3N_3$ ,  $N_2O$  and  $O_2$ . [77] Die Reaktion von *N,N*-Dimethylhydrazin mit konzentrierter bzw. rauchender Salpetersäure bei Raumtemperatur ergab Rückstände, die *N,N*-Dimethylhydraziniumnitrat enthalten. [84] Treibstoffe auf Basis von Hydroxylammoniumnitrat ergeben bei der katalytischen Zersetzung mit Übergangsmetallkatalysatoren Wasser,  $CO_2$  und Sauerstoff. [85] Diese Gase können zum Antrieb einer Turbine verwendet werden. Methylhydraziniumnitrat wurde auch als Komponente von wasserhaltigen Explosivstoffen verwendet. [86] Die Toxizität wurde an Ratten und Hamstern untersucht ( $LD_{50}(\text{oral}) = 72.1\text{ mg/kg}$ ). [87] Ein weiterer Bestandteil von der festen Rückstände in Raketenmotoren sind die gut untersuchten Verbindungen Methylammoniumnitrat [88] und Dimethylammoniumnitrat. [89]

## 2.2 Synthese und Charakterisierung von möglichen Triebwerksrückständen

Zur Abschätzung des Gefahrenpotentials wurden sowohl die mono- als auch die *N,N*-dimethylierten Ammonium- und Hydraziniumnitrate untersucht. [90]

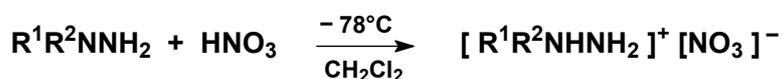
### 2.2.1 Synthese



	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$
<b>25</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>26</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

**Tabelle 20:** Methylierte Ammoniumnitrate.

Die Vergleichsverbindungen Methylammoniumnitrat (**25**) und Dimethylammoniumnitrat (**26**) wurden aus der Reaktion der entsprechenden Amine mit verdünnter Salpetersäure in Wasser und anschließender Entfernung von Wasser im Vakuum hergestellt.



	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$
<b>27</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>28</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

**Tabelle 21:** Methylierte Hydraziniumnitrate.

Ein Vorversuch zeigte, dass wässriges Methylhydraziniumnitrat nicht im Vakuum, auch nicht bei höheren Temperaturen, getrocknet werden kann. Daher wurde die Synthese mit wasserfreien Substanzen durchgeführt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  war die Reaktion von Lösungen von Methylhydrazin und wasserfreier Salpetersäure in Dichlormethan so langsam, dass keine Zersetzung von Methylhydraziniumnitrat stattfand. Bei Raumtemperatur zündeten die Substanzen beim Zusammengeben (hypergolische Zündung). Methylhydraziniumnitrat (**27**) wurde aus Dichlormethan umkristallisiert, indem eine Suspension von Methylhydraziniumnitrat in Dichlormethan auf  $45^\circ\text{C}$  erwärmt wurde und man die Lösung

unter kräftigem Rühren erkalten lies. *N,N*-Dimethylhydraziniumnitrat (**28**) wurde auf gleiche Weise hergestellt.

### 2.2.2 Charakterisierung

	$\underline{\text{NH}}$ ( $^1\text{H-NMR}$ )	$^{14}\text{N-NMR}$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ (IR)	$\nu_s(\text{NO}_3^-)$ (Raman)	Smp.
<b>25</b>	7.61	−4 −362	1374	1061	105-111
<b>27</b>	6.52	1 −330	1383	1049	42
<b>26</b>	8.34	1 −353	1385	1042	97
<b>28</b>	8.23	1	1389	1046	45

**Tabelle 22:** Charakteristische Daten für methylierte Ammonium- und Hydraziniumnitrate; chemische Verschiebungen in ppm, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  und Schmelzpunkte in  $^{\circ}\text{C}$ .

Die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren von **25-28** zeigen wie die Hydraziniumazide ein Signal für alle NH-Protonen. Die Signale der dimethylierten Verbindungen **26** und **28** sind im Vergleich zu den einfach methylierten Verbindungen **25** und **27** zu tiefem Feld verschoben. Die Signale der Methylgruppen in den  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektren haben ähnliche Verschiebungen wie die Ausgangsverbindungen. Im  $^{14}\text{N-NMR}$  Spektrum ist das Signal des Nitratstickstoffatoms bei ungefähr 0 ppm. Die Signale der Aminstickstoffe erscheinen bei  $\delta = -362$  für **25** und  $\delta = -353$  für **26**. Die Hydraziniumstickstoffatome von Methylhydraziniumnitrat (**27**) zeigen ein Signal bei  $\delta = -330$ . Das Signal der Hydraziniumstickstoffatome von *N,N*-Dimethylhydraziniumnitrat (**28**) wurde aus den unter 1.4.2 erwähnten Gründen nicht beobachtet.

Während der Aufnahme der-NMR Spektren zersetzte sich *N,N*-Dimethylhydraziniumnitrat (**28**). Nach 20 Stunden hatten sich ca. 50 % von **28** zu *N,N*-Dimethylammoniumnitrat **26** zersetzt.

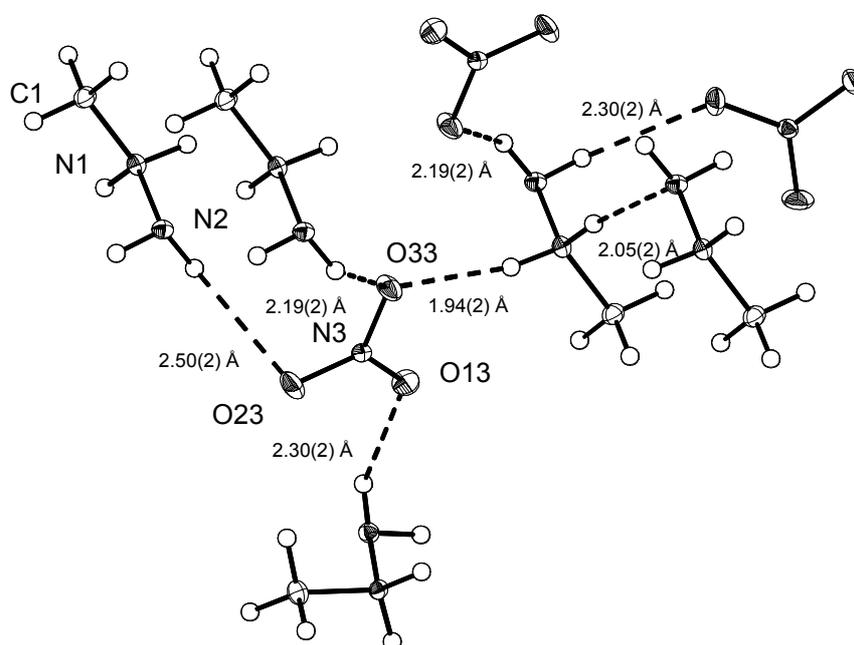
In den Schwingungsspektren werden intensive Absorptionen des Nitrations bei allen Molekülen bei  $1380\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ , IR) und  $1040\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{NO})$ , Raman) beobachtet.

Sowohl Methylhydraziniumnitrat **27** als auch *N,N*-Dimethylhydraziniumnitrat **28** sind sehr hygroskopisch und zerfließen an Luft innerhalb von Sekunden. Längere Lagerung an Luft

führte zu gelben und schließlich braunen Ölen. **27** enthielt nach längerer Zeit ca. 20 % Wasser (entspricht einer Zusammensetzung  $27 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

### 2.2.3 Kristallstrukturen

Die Kristallstrukturen der Hydraziniumnitrates zeigen starke Wasserstoffbrückenbindungen. Die Bindungslängen der Methylhydrazinium-, [64] *N,N*-Dimethylhydrazinium [46] und Nitrationen [91] stimmen mit Vergleichsverbindungen überein. Allein der CNN Winkel des Methylhydraziniumions ist mit  $110.5(1)^\circ$  kleiner als der CNN Winkel in Methylhydraziniumazid ( $116.81(9)^\circ$ ).

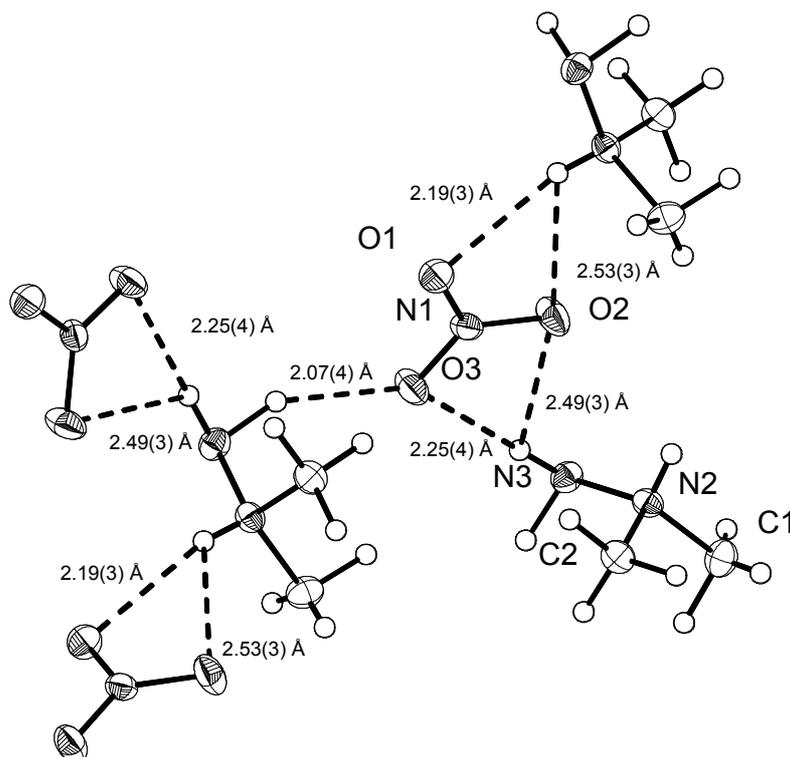


**Abbildung 20:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Methylhydrazinium- und Nitrationen in **27** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(3)-O(2) 1.230(4), N(3)-O(13) 1.243(2), N(1)-N(2) 1.448(7), N(3)-O(33) 1.248(8), C(1)-N(1) 1.469(2); O(23)-N(3)-O(33) 122.0(1), O(23)-N(3)-O(33) 119.5(1), O(13)-N(3)-O(33) 118.5(1), N(2)-N(1)-C(1) 110.5(1); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N $\cdots$ H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(1)-H(171) $\cdots$ N(2) 2.938(2) (172(1)); N(2)-H(172) $\cdots$ O(23) 3.157(2) (129(2)), N(2)-H(172) $\cdots$ O(33) 2.959(2) (140(2)), N(2)-H(272) $\cdots$ O(13) 3.052(2) (150(2)), N(1)-H(271) $\cdots$ O(33) 2.814(2) (163(2)).

Das Nitration von **27** hat vier Wasserstoffbrückenbindungen zu vier Methylhydraziniumionen. Die O(13) und O(23) Sauerstoffatome sind jeweils an einer Wasserstoffbrückenbindung zu den NH<sub>2</sub> Gruppen von zwei Methylhydraziniumionen (O-N Abstände 3.157(2) und 3.052(2) Å) beteiligt. Das O(33) Sauerstoffatom hat zwei

Wasserstoffbrückenbindungen, eine zum zentralen  $\text{NH}_2\text{CH}_3$  Stickstoffatom (O-N Abstand 2.814(2) Å), die andere zu einem endständigen  $\text{NH}_2$  Stickstoffatom (O-N Abstand 2.959(2) Å).

Alle Wasserstoffatome des Methylhydraziniumions bilden Wasserstoffbrückenbindungen. Die endständige  $\text{NH}_2$ -Gruppe ist über 2 Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei Nitrationen verbunden. Das zentrale Stickstoffatom ist einem Nitration sowie einem anderen Methylhydraziniumion verbunden (N-N Abstand 2.938(2) Å).



**Abbildung 21:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen *N,N*-Dimethylhydrazinium- und Nitrationen in **28** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-O(1) 1.246(3), N(1)-O(3) 1.247(3), N(1)-O(2) 1.253(3), N(2)-N(3) 1.452(3), N(2)-C(1) 1.484(3), N(2)-C(2) 1.488(3); O(1)-N(1)-O(3) 120.5(2), O(1)-N(1)-O(2) 110.8(2), O3-N(1)-O(2) 119.7(2), N(3)-N(2)-C(1) 108.6(2), N(3)-N(2)-C(2) 113.9(2), C(1)-N(2)-C(2) 108.6(2); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(2)-H(2)⋯O(1) 2.945(2) (164(2)); N(2)-H(2)⋯O(2) 3.025(3) (123(2)), N(3)-H(31)⋯O(3) 2.993(3) (147(3)), N(3)-H(32)⋯O(3) 3.148(3) (173(3)), N(3)-H(32)⋯O(2) 3.067(3) (122(2)).

Jeweils zwei Sauerstoffatome des Nitrations von **28** bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Wasserstoffatom des *N,N*-Dimethylhydraziniumions. O(1) und O(2) sind mit dem N(2) Stickstoffatom (O-N Abstände 2.945(2) und 3.025(3) Å) verbunden und die O(2) und

O(3) Sauerstoffatome mit dem N(3) Stickstoffatom (O-N Abstände 3.067(3) und 3.148(3) Å). Das O(3) Sauerstoffatom hat nur eine Wasserstoffbrückenbindung zum N(3) Stickstoffatom (O-N Abstand 2.993(3) Å). Das *N,N*-Dimethylhydraziniumion hat im Gegensatz zu **27** keine Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren *N,N*-Dimethylhydraziniumionen.

Im allgemeinen haben die Wasserstoffbrückenbindungen zum protonierten, zentralen Stickstoffatom kürzere O-N Abstände als die Wasserstoffbrückenbindungen zum endständigen Stickstoffatom. In **28** treten keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydraziniumionen mehr auf. Dies ist wahrscheinlich auf die geringere Anzahl von NH Protonen zurückzuführen.

#### 2.2.4 Explosive Eigenschaften

Alle Nitrate **25-28** zeigten keine Schlag- und Reibempfindlichkeit. Im Fallhammertest (5 kg, 50 cm) wurde bei allen Verbindungen keine Explosion beobachtet. Sowohl beim Verreiben der Verbindungen in einem Mörser als auch mit einer elektrischen Entladung von 20 kV traten keine Explosionen auf. Schnelles Erhitzen in der Bunsenbrennerflamme führte zuerst zum Schmelzen der Verbindungen, dann zu einer Zersetzung unter Gasentwicklung. Die Hydraziniumnitrate **27** und **28** zersetzten sich ab Temperaturen von 60 °C langsam zu den Ammoniumnitraten, bei höheren Temperaturen erfolgte weitere Zersetzung.

<b>25</b>	N <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>
<b>26</b>	N <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>
<b>27</b>	NO, N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub>
<b>28</b>	NO, N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH, CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub>

**Tabelle 23:** Nach molarer Häufigkeit geordnete Zersetzungsprodukte von **25-28**.

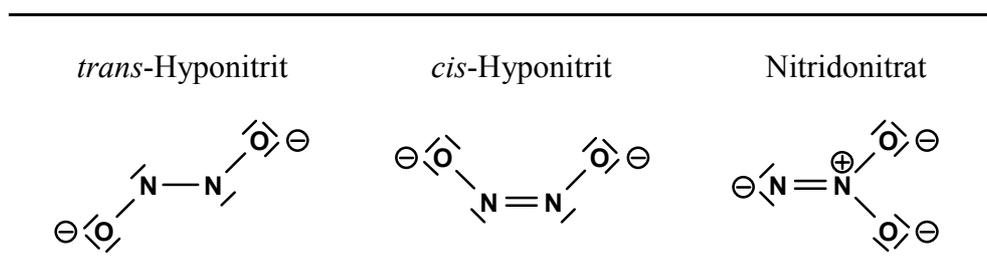
Die Zersetzung der Ammoniumnitrate **25** und **26** verlief gleich. Bei beiden Verbindungen wurden vor allem Stickstoff, NO, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und die jeweiligen methylierten Amine gebildet, während die Bildung von CO nicht beobachtet wurde. Bei den Hydraziniumverbindungen **27** und **28** wurden vor allem NO, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und die jeweiligen methylierten Amine gebildet. Wasser wurde sowohl bei den Ammoniumnitraten **25** und **26**, als auch bei den Hydraziniumnitraten **27** und **28** nur in geringen Mengen gefunden. Bei **25** und **26** kamen außerdem größere Mengen an NO<sub>2</sub> vor, während bei den Hydraziniumverbindungen **27** und **28** kein NO<sub>2</sub> nachgewiesen wurde. Daraus folgt, dass die Zersetzung der Hydraziniumnitrate

weiter fortschritt als die der Ammoniumnitrate, da sie zu den thermodynamisch stabileren Endprodukten führte. Die Hydraziniumnitrate **27** und **28** bildeten bei der Zersetzung auch kleine Mengen Methylazid. Ähnliches wurde bei der Zersetzung von Hydraziniumnitrat beobachtet, hier konnte  $\text{HN}_3$  nachgewiesen werden. [92] In anderen Versuchen zur Zersetzung von Methylhydraziniumnitrat wurde ebenfalls Methylazid gefunden. [77] Methylazid stammt aus der Nitrosierung von Methylhydrazin und anschließender Umlagerung und Zersetzung. [93]

### 3 Arbeiten mit dem *cis*-Hyponitrit

#### 3.1 Überblick

Die Substanzklasse der Hyponitrite ist seit 1871 bekannt. [94] Von den drei Konstitutionsisomeren sind die *trans*-Hyponitrite präparativ gut zugänglich und die *cis*-Hyponitrite kaum untersucht. Nitridonitrat ist nicht bekannt, nur das Tautomer der freien Säure, Nitramid. [95]



**Tabelle 24:** Konstitutionsisomere von  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ .

Von den *trans*-Hyponitriten sind die freie Säure [96] sowie mehrere Salze [97] bekannt und bereits gut untersucht. [98] *trans*-Hyponitrit ist wie Hydroxylamin ein selektives Reduktionsmittel. [99] Auch verschiedene Alkylammonium- sowie die Ammonium-, Hydrazinium- und Guanidiniumsalze von *trans*-Hyponitrit wurden bereits untersucht. [100]

Das *cis*-Hyponitrit konnte lange nicht eindeutig identifiziert werden. Das feste Produkt der Einleitung von NO in eine Lösung von Natrium in flüssigen Ammoniak wurde zuerst als Natriumnitrosyl bezeichnet (NaNO). [101] Goubeau und Laitenberger konnten anhand von Schwingungsspektren zeigen, dass ein dimeres Anion vorliegt und schlugen die Summenformel  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  vor. [102] Als Komplexligand konnte *cis*- $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$  strukturell charakterisiert werden. [103] Dabei tritt es in rotem  $[\{(\text{NH}_3)_5\text{Co}\}\text{N}_2\text{O}_2]^{4+}$  verbrückend (sowohl über N und O koordiniert) und in gelbem  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{O}_2)]$  als  $\text{PtO}_2\text{N}_2$ -Fünfring auf. In beiden Fällen entsteht die N-N Bindung durch Kupplung von zwei Nitrosylliganden am Komplex. Die Kupplung von NO Molekülen zu Hyponitrit konnte auch bei der Adsorption von NO an Titandioxid [104], sowie an anderen Übergangsmetallen nachgewiesen werden. [105] Aufgrund von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden Strukturvorschläge für das *cis*-Hyponitrit abgeleitet. [106] Die Unterscheidung von *cis*- $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$  und Nitridonitrat ist auf diese Weise jedoch schwierig, da beide die Punktgruppe  $C_{2v}$  besitzen. Erst Jansen et. al konnten durch eine Pulverstrukturbestimmung eindeutig *cis*- $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  nachweisen, [107] das durch Umsetzung von  $\text{Na}_2\text{O}$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  hergestellt wurde.

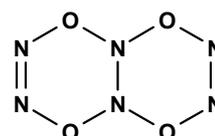
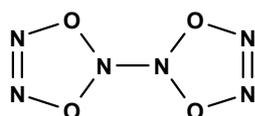
Sie stellten fest, dass *cis*-Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Wasser oder CO<sub>2</sub> unter Eliminierung von N<sub>2</sub>O reagiert. Die Bildung von Nitrit oder Nitrat konnte bei der Hydrolyse nicht nachgewiesen werden.



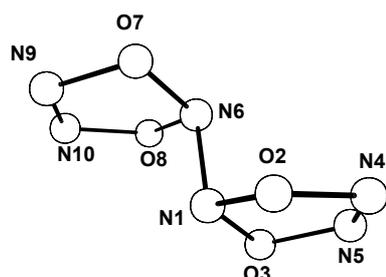
Bei theoretischen Untersuchungen zur Stabilität von NO-Dimeren wurden die Strukturen von *cis*- und *trans*-Hyponitrit optimiert. [108]

### 3.2 Reaktion von *cis*-Hyponitrit mit N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

Die Reaktion von Natrium-*cis*-hyponitrit mit Tetrafluorhydrazin soll ein neues, stickstoffreiches Stickstoffoxid mit der Summenformel N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> geben. Dabei sind zwei Konstitutionsisomere möglich: Entweder mit Sechringen oder mit Fünfringen.



Beide Konstitutionen wurden mit quantenchemischen Rechnungen untersucht. Auf HF-Niveau konnten nur für das 5-Ringisomer Minima auf der Potentialflächen gefunden werden.



$-E$  [a.u.]: 625.641471,  $zpe$  [kcal/mol]: 31.0,  
 $C_{2h}$ , N1-N6 1.361, N1-O2 1.360, O2-N4  
 1.380, N5-N6 1.190, N6-N1-O2 104.5, N1-  
 O2-N4 106.2, O2-N4-N5 109.6, O2-N1-O3  
 102.2

**Tabelle 25:** Struktur von N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> auf HF/6-31+G(d) Niveau, Bindungslängen in Å, -winkel in °.

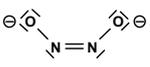
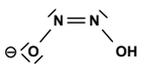
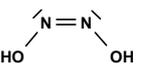
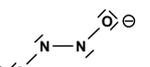
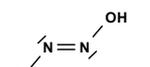
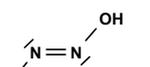
Mit Dichtefunktionalrechnungen auf B3LYP Niveau wurde mit dem Basissatz 6-31+G(d) kein Minimum für beide Isomere gefunden, ebenso auf MP2 Niveau. Daher wurde auf die experimentelle Durchführung der Reaktion von Natrium-*cis*-hyponitrit mit N<sub>2</sub>F<sub>4</sub> verzichtet.

### 3.3 Reaktionen von *cis*-Hyponitrit

Die Reaktion von *cis*-Hyponitrit mit den Elektrophilen  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}_2$  und  $\text{PCl}_3$  gab auch bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  eine Gasentwicklung von  $\text{N}_2\text{O}$ . Aufgrund der Unlöslichkeit von Natrium-*cis*-hyponitrit in Toluol fand die Reaktion nur langsam statt.

Um festzustellen, ob es überhaupt möglich ist, aus der Reaktion von  $\text{cis-N}_2\text{O}_2^{2-}$  mit Lewisäuren Produkte zu erhalten, wurde die  $\text{N}_2\text{O}$  Abspaltung aus  $\text{cis-HN}_2\text{O}_2^-$  genauer untersucht. Es sollte außerdem abgeschätzt werden, ob die *cis*-hyposalpetrige Säure präparativ zugänglich ist.



						
	$C_{2v}$	$C_1$	$C_{2v}$	$C_{2h}$	$C_s$	$C_{2h}$
<b>HF/6-31G(d,p)</b>						
$-E$ [a.u.]	258.210884	259.073034	259.647759	258.218155	259.051959	259.64700
$zpe$ [kcal/mol]	8.7	17.6	26.6	8.3	17.0	26.2
<b>MP2/6-31+G(d,p)</b>						
$-E$ [a.u.]	259.038208	259.833624	260.371282	258.285093	259.070707	260.367341
$zpe$ [kcal/mol]	7.0	14.8	23.5	6.7	14.8	23.2

**Tabelle 26:** Energien der Hyponitritanionen sowie der einfach protonierten Hydrogenhyponitrite.

Die Aktivierungsenergie für den Zerfall von  $\text{cis-N}_2\text{O}_2\text{H}^-$  wurde durch schrittweise Verlängerung der NO-Bindung und freie Optimierung auf MP2/6-31+G(d,p) Niveau berechnet. Die relative Energie bezieht sich dabei auf  $\text{cis-N}_2\text{O}_2\text{H}^-$  ( $\text{OH}^-$  : MP2/6-31+G(d,p)  $-E = 75.60211$  a.u. ( $zpe$  5.5 kcal/mol),  $\text{N}_2\text{O}$ : MP2/6-31+G(d,p)  $-E = 184.3787061$  a.u. ( $zpe$  6.8 kcal/mol)).

$d(\text{N2-O4}) [\text{Å}]$	$-E [\text{a.u.}]$	$E^{\text{rel}} [\text{kcal / mol}]$
1.416	259.833624	0.0
1.500	259.831755	1.2
1.600	259.826716	4.3
1.700	259.820873	8.0
1.800	259.815668	11.3
1.900	259.812666	13.1
2.000	259.814196	12.2
2.100	259.816972	10.4
2.200	259.819578	8.8

**Tabelle 27:** Langsame Vergrößerung des N2-O4 Abstandes, Energien auf MP2/6-31+G(d,p) Niveau.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde der Übergangszustand der Zersetzung berechnet.

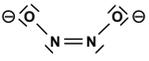
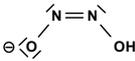
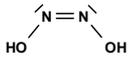
	ÜZ
$-E [\text{a.u.}]$	259.812625
$zpe [\text{kcal/mol}]$	13.7
$\nu_i [\text{cm}^{-1}]$	$-318i$

**Tabelle 28:** Energien des Übergangszustands der Zersetzung mit MP2/6-31+G(d,p).

Daraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie auf MP2/6-31+G(d,p) Niveau von 13.0 kcal/mol (nach Nullpunktsschwingungsenergiekorrektur 11.9 kcal/mol). Bei der Interpretation muss beachtet werden, dass Ionen in der Gasphase nicht durch Wechselwirkungen stabilisiert werden können wie in Lösung. Die Energie eines geladenen Moleküls wird umso besser stabilisiert, je größer das Molekül ist. Daher ist der Zerfall von *cis*-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup> in N<sub>2</sub>O und OH<sup>-</sup> in der Gasphase eine endotherme Reaktion (MP2-6-31+G(p,d): 10.6 kcal/mol, nach Korrektur der Nullpunktsschwingungsenergie 7.9 kcal/mol). Der Übergangszustand der Reaktion liegt also um 2.4 kcal/mol (*zpe* 4.3 kcal/mol) über der Energie der Reaktionsprodukte.

Bei der Durchführung der Reaktion in Lösung werden ionische Verbindungen durch Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen stabilisiert. In erster Näherung kann davon ausgegangen werden, dass alle in der Reaktion auftretenden Ionen eine ähnliche Stabilisierung erhalten. Daraus folgt, dass die Aktivierungsenergie für den Zerfall in Lösung

ebenfalls im Bereich von einigen kcal/mol liegt, wahrscheinlich sogar niedriger, da vor allem das Hydroxidion in Lösung eine wesentlich größere Stabilisierung erfährt als in der Gasphase. Dieser Befund erklärt die bei der Reaktion mit Elektrophilen selbst bei tiefen Temperaturen festgestellte Zersetzung.

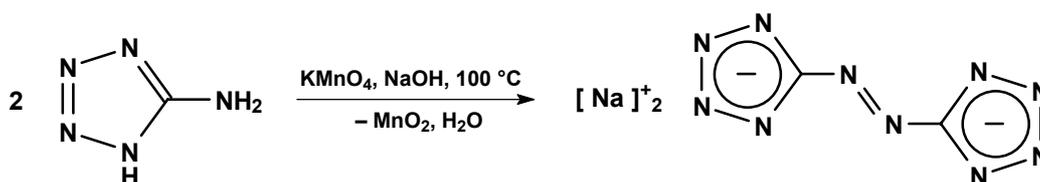
			ÜZ	
	$C_{2v}$	$C_1$	$C_1$	$C_{2v}$
N1-N2	1.340	1.305	1.189	1.249
N1-O3	1.352	1.330	1.279	1.401
N2-O4	1.352	1.416	1.911	1.401
O4-H	–	1.028	0.977	0.970
O3-H	–	–	–	0.970
O3-N1-N2	120.1	114.7	139.8	113.7
N1-N2-O4	120.1	110.6	112.7	113.7
N2-O4-H5	–	95.5	93.9	101.03
N1-O3-H6	–	–	–	101.03

**Tabelle 29:** Bindungsparameter der auf MP2/6-31+G(d,p) berechneten Strukturen.

## 4 Verbindungen von 5,5'-Azotetrazol

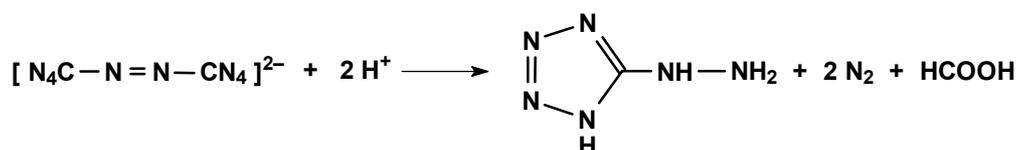
### 4.1 Übersicht

Das Natriumsalz von 5,5'-Azotetrazolat wurde 1892 erstmals von Thiele durch die Oxidation von 5-Aminotetrazol mit Kaliumpermanganat in Natronlauge hergestellt. Bei der ersten Reaktion beobachtete Thiele noch Zersetzung unter Gasentwicklung, später erhielt er das Natriumsalz aus der Zersetzung von Tetrazoldiazoniumsalzen, ohne es genau identifizieren zu können. [109]



Aus der Reaktion von Aminotetrazol mit Kaliumpermanganat in stark alkalischem Medium konnte er schließlich Natrium-5,5'-azotetrazolat isolieren. [110] Er stellte verschiedene Salze von 5,5'-Azotetrazolat dar: das Natrium-, Kalium-, Calcium-, Barium-, Silber-, Quecksilber- und Bleisalz, sowie verschiedene Salze mit protonierten Stickstoffbasen:  $[\text{N}_2\text{H}_6]^{2+}$ ,  $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ ,  $[\text{NH}_4]^+$  und  $[\text{NH}_2\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]^+$ . [111] Die von Thiele als Salz von 5,5'-Azotetrazolat mit Diazoguanidin bezeichnete Verbindung wurde von Hantzsch et al. als das Salz von  $[\text{N}_3\text{C}=\text{NH}(\text{NH}_3)]$  identifiziert. [112]

5,5'-Azotetrazolat zersetzt sich in mineralaurer, wässriger Lösung vollständig zu Tetrazolhydrazin, Stickstoff und Ameisensäure.



Durch Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure wurde 5-Azidotetrazol erhalten. [113] Als Zwischenprodukt der Zersetzung in verdünnten wässrigen Lösungen konnte 5-Azodiazomethanotetrazolhydrat isoliert werden, [114] seine weitere Zersetzung im sauren ergab Tetrazolhydrazin. Aus der Weiterreaktion dieser Verbindung wurden weitere Produkte isoliert. [115]

Beim Überschichten einer mineral-sauren Lösung von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit Ether erhielt Thiele eine gelbe Lösung, die sich schnell unter Rotfärbung zersetzt. Thiele glaubte, dass die etherische Lösung die freie Säure 5,5'-Azotetrazol enthält. [111]

Bei ihren Untersuchungen über substituierte Tetrazole stellten Stolle et al. durch Oxidation von *N*-substituierten Tetrazolen mit Chlorwasser bzw. Calciumhypochlorit verschiedene 1,1'- und 2,2'-diorganylsubstituierte 5,5'-Azotetrazole dar: 2,2'-Diphenyl-5,5'-azotetrazol, [116] 1,1'-Dimethyl-5,5'-azotetrazol, [117] 1,1'-Diphenyl-5,5'-azotetrazol, [117] 1,1'-Di-*o*-chlorphenyl-5,5'-azotetrazol, [118] 1,1'-Di-*p*-ethoxyphenyl-5,5'-azotetrazol, [117] und 1,1'-Di- $\alpha$ -Naphthyl-5,5'-azotetrazol. [117] Die Standardbildungsenthalpien von 1,1'-Dimethyl-5,5'-azotetrazol ( $\Delta H_f = -189.33$  kcal/mol), 2,2'-Dimethyl-5,5'-azotetrazol ( $\Delta H_f = -180.35$  kcal/mol), 1,1'-Diethyl-5,5'-azotetrazol ( $\Delta H_f = -156.62$  kcal/mol) und 2,2'-Diethyl-5,5'-azotetrazol ( $\Delta H_f = -156.62$  kcal/mol) wurden von Williams et al. bestimmt. [119] Die Autoren berichteten auch über die Synthese von *cis*-1,1'-Dimethyl-5,5'-azotetrazol durch Erhitzen von *trans*-1,1'-Dimethyl-5,5'-azotetrazol in einer Mischung von Eisessig und 30% Wasserstoffperoxidlösung. Die Standardbildungsenthalpien der *cis* und der *trans*-Verbindung unterscheiden sich jedoch nicht. Die Standardbildungsenthalpie des Hydrates von 1,1'-Dimethyl-5,5'-azotetrazol wurde zu 244.1 kcal/mol bestimmt. [120] Die Standardbildungsenthalpien verschiedener Tetrazolderivate wurden auf PM3-Niveau berechnet. [121]

#### 4.1.1 Anwendungen von 5,5'-Azotetrazolatverbindungen

Verbindungen von 5,5'-Azotetrazolat wurden schon für verschiedene praktische Anwendungen in Erwägung gezogen. Azotetrazolatsalze wurden immer aus dem Natriumsalz hergestellt. [122] So wurden die Guanidinium-, Aminoguanidinium- und Triamino-guanidiniumsalze als Gasgeneratoren für Airbags, Rettungswesten sowie Feuerlöschsysteme eingesetzt. [123] Dabei wird oft noch ein Oxidationsmittel (z. B.  $\text{KNO}_3$ ) [124], sowie Katalysatoren und Filter zugesetzt, um schädliche Gase zu entfernen. Mischungen des Guanidinium-, Natrium-, Kalium-, Methylamin- und Semicarbazid-5,5'-azotetrazolats mit  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KClO}_4$  wurden untersucht. Die Reibungs- und Schlagempfindlichkeit von Mischungen mit Oxidationsmitteln sind niedriger als für die Ausgangsmaterialien, während die Zersetzungspunkte sich kaum verändern. [124] Mit Hilfe des Sauerstoffzuströms kann in Raketentriebwerken die Verbrennungstemperatur von Guanidinium-5,5'-azotetrazolat gesteuert werden. [125] Werden Guanidinium-5,5'-azotetrazolat oder Aminoguanidinium-5,5'-azotetrazolat zu HTPB (hydroxyterminiertes Polybutadien), einem gebräuchlichen

Raketentreibstoff, gemischt, so sinkt die Flammentemperatur in Raketentriebwerken. Auch 1,1'-Dimethyl-5,5'-azotetrazol wurde bereits in Feststofftriebwerken zum Treibstoff hinzugefügt. [126]

Aufgrund ihrer großen Empfindlichkeit gegenüber Schlag und Reibung wurden die Schwermetallsalze von 5,5'-Azotetrazolat in Zündern verwendet. [127] Vor allem die Bleisalze (Blei-5,5'-azotetrazolat, Dihydroxyblei-5,5'-azotetrazolat), das Silber-, Thallium- und Quecksilbersalz wurden in diesem Zusammenhang untersucht. Dihydroxyblei-5,5'-azotetrazolat besitzt bei in etwa gleichen explosiven Eigenschaften eine höhere Temperaturstabilität als Bleiazid, das in kommerziellen Zündern verwendet wird. Die Struktur von Dihydroxyblei-5,5'-azotetrazolat enthält leiterförmige Pb-O Ketten, dabei sind die Bleiatome verzerrt pyramidal umgeben. [128] Die Zersetzung von Dihydroxyblei-5,5'-azotetrazolat wurde massenspektrometrisch verfolgt. [129] Die Hauptprodukte der Zersetzung sind  $N_2$  und HCNO aus Sekundärreaktionen. Die Bildung von Produkten mit höheren molaren Massen aufgrund von Sekundärreaktionen wurde ebenfalls beobachtet.

Ammonium-, Guanidinium- und Aminoguanidinium-5,5'-azotetrazol sind kraftvolle, aber rauchlose Gasgeneratoren. [130] Im Vergleich zu HMX liefern sie bei gleicher Performance weniger reaktive und weniger sichtbare Gase. Guanidinium-5,5'-azotetrazolat hat einen Zersetzungspunkt von 240 °C. [131] Zur Gaserzeugung in Airbags kann eine Mischung von Guanidinium-5,5'-azotetrazolat (GZT) mit  $Cu(NO_3)_2 \cdot Cu(OH)_2$  eingesetzt werden (produziertes Gasvolumen: 500 l/kg). [132] Das Natriumsalz sowie mehrere kovalente 5,5'-Azotetrazole wurden zur Entfernung von Flecken auf Photoplaten eingesetzt. [133] Die Empfindlichkeit des Natriumsalzes von 5,5'-Azotetrazolat ändert sich mit dem Wassergehalt. Je mehr Wasser das Salz verliert, desto empfindlicher wird das Salz gegenüber Schlag und Reibung. [134]

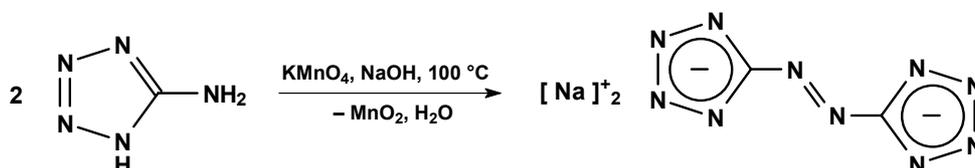
## 4.2 Salze von 5,5'-Azotetrazolat mit ein-, zwei- und dreiwertigen Metallionen

Das von Thiele synthetisierte Natrium-5,5'-azotetrazolat-pentahydrat ist die Ausgangssubstanz für alle Arbeiten mit 5,5'-Azotetrazolat. [111] Thiele fand, dass die Kalium-, Calcium- und Bariumsalze unterschiedliche Mengen Kristallwasser enthalten. Da das Natrium- und Kaliumsalz in wasserfreiem Zustand gegenüber Schlag und Reibung empfindlich sind, [124, 134] wurden verschiedene Salze von 5,5'-Azotetrazolat hergestellt. Es wurde überprüft, wie das Kristallwasser aus den Verbindungen entfernt werden kann. Dazu wurde auch die thermische Empfindlichkeit der Verbindungen bestimmt.

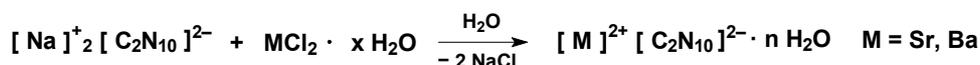
## 4.2.1 Synthese

<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>
$\text{Li}_2[\text{C}_2\text{N}_{10}](\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Na}_2[\text{C}_2\text{N}_{10}](\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{K}_2[\text{C}_2\text{N}_{10}](\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{Rb}_2[\text{C}_2\text{N}_{10}](\text{H}_2\text{O})$	$\text{Cs}_2[\text{C}_2\text{N}_{10}](\text{H}_2\text{O})_2$
<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>	<b>38</b>
$\text{Mg}[\text{C}_2\text{N}_{10}](\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{Ca}[\text{C}_2\text{N}_{10}](\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{Sr}[\text{C}_2\text{N}_{10}](\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Ba}[\text{C}_2\text{N}_{10}](\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{Al}_2[\text{C}_2\text{N}_{10}]_3(\text{H}_2\text{O})_x$
<b>39</b>	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>
$\text{Y}_2[\text{C}_2\text{N}_{10}]_3(\text{H}_2\text{O})_{22}$	$\text{La}_2[\text{C}_2\text{N}_{10}]_3(\text{H}_2\text{O})_x$	$\text{Ce}_2[\text{C}_2\text{N}_{10}]_3(\text{H}_2\text{O})_x$	$\text{Nd}[\text{C}_2\text{N}_{10}]_3(\text{H}_2\text{O})_x$	$[\text{Ph}_4\text{As}]^+_2[\text{C}_2\text{N}_{10}]$

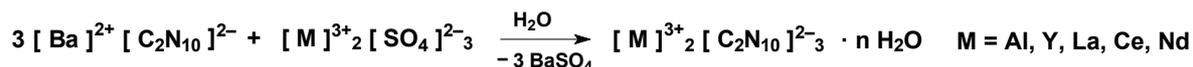
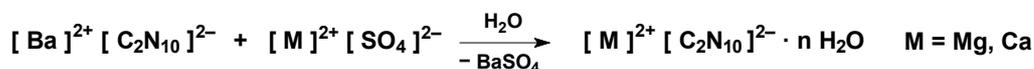
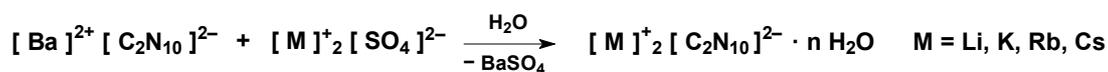
Tabelle 30: Metallsalzhydrate von 5,5'-Azotetrazolat.



Die Synthese des Natriumsalzes **30** erfolgte wie von Thiele beschrieben. [111]



Das Strontiumsalz **36** und das Bariumsalz **37** wurden durch Zugabe des entsprechenden Chlorids zu einer Lösung des Natriumsalzes hergestellt. Dabei fielen **36** und **37** als gelbe Pulver aus. Umkristallisation erfolgte durch Lösen in großen Wassermengen. Nach Verdampfen des Wassers wurden gelbe Nadeln von **36** und **37** erhalten.

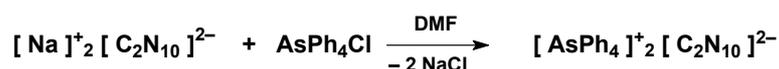


Alle anderen Salze wurden durch Umsetzung der entsprechenden Sulfate mit Barium-5,5'-azotetrazolat **37** synthetisiert. Aus gelben Lösungen wurden **29**, **31-35** und **38-42** nach Verdampfen des Wassers als gelbe Kristalle erhalten.

Bei der Trocknung der Metallsalze **29-33** und **35-37** erfolgten bei Temperaturen von 100 °C im Ölpumpenvakuum bereits Explosionen. Wasser kann durch mehrwöchige Lagerung über Phosphorpentoxid im Exsiccator entfernt werden.

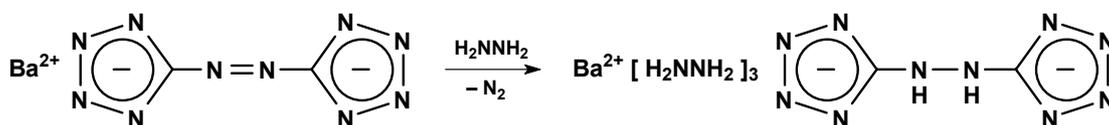
Die Kristalle aller Verbindungen trübten sich im Laufe der Zeit durch Verlust von Wasser. Kristalle des Lithium- **29** und das Kaliumsalzes **31** sowie die Salze der dreiwertigen Kationen **38-42** verloren im Verlauf von Stunden Wasser, das Rubidium- **32**, das Caesium- **33** und das Calciumsalz **35** im Verlauf von Tagen und das Natriumsalz **30**, das Strontiumsalz **36** und das Bariumsalz **37** im Verlauf von Wochen.

Die Salze der dreiwertigen Kationen wurden beim Verlust des Hydratwassers farblos. Es findet eine Zersetzung statt. Das Magnesiumsalz **34** verhielt sich ähnlich. Bei der Reaktion von Ce(+IV)sulfat mit **37** erfolgte bereits während der Reaktion eine langsame Gasentwicklung, die Reaktionslösung färbte sich braun. In wässriger Lösung ist Ce(+IV) zu sauer, 5,5'-Azotetrazolat zersetzt sich.



Das Tetraphenylarsoniumsalz **43** wurde als Modellverbindung für das Salz eines großen Kations, das kein Wasser anlagert und keine Wasserstoffbrückenbindungen bilden kann, aus wasserfreiem **30** und Tetraphenylarsoniumchlorid in DMF hergestellt. Nach Umkristallisation aus DMF wurden orange Kristalle erhalten.

Die wasserfreien Verbindungen **29**, **30** und **37** wurden in wasserfreiem Hydrazin aufgelöst. Das Lithiumsalz löste sich mit oranger Farbe, das Natriumsalz mit gelber Farbe und das Bariumsalz mit roter Farbe. Während die Lösung der Lithiumverbindung **29** ihre orange Farbe im Lauf von mehreren Wochen verloren und die Lösung des Natriumsalzes **30** erst nach zwei Wochen farblos wurde, verschwand die Farbe der Lösung der Bariumverbindung **37** im Laufe von 2 Stunden.

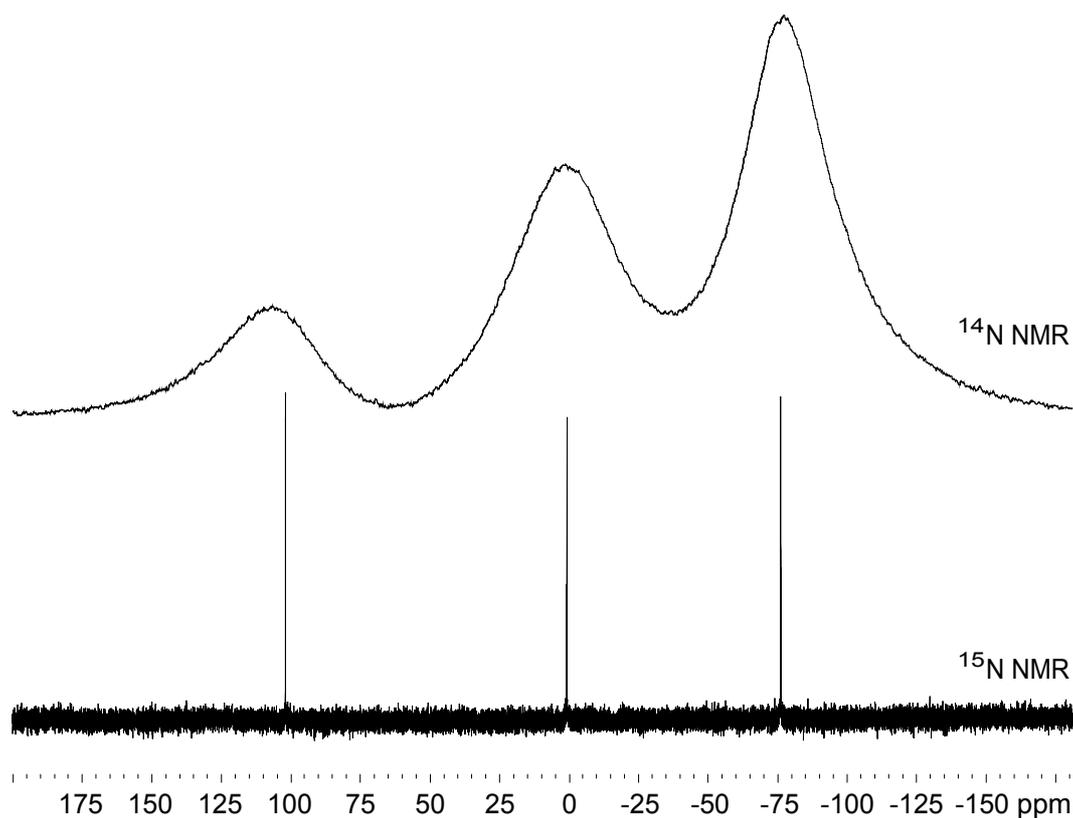


Es verblieb eine klare Lösung, aus der sich farblose Kristalle von Barium-*N,N'*-ditetrazolohydrazin-trihydrazin **44** abschieden. Die Azogruppe des Azotetrazolations wurde reduziert, es wurde *N,N'*-Ditetrazolohydrazin erhalten, das an Barium koordiniert ist. Die Reduktion wird wahrscheinlich durch die Wechselwirkung mit Barium begünstigt.

### 4.2.2 Charakterisierung

Die-NMR Spektren der verschiedenen Kerne des Natriumsalzes **30** wurden aufgenommen. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Spektren und ihrer geringen Aussagekraft wurde auf die Aufnahme der-NMR-Spektren der anderen Metallsalze verzichtet.

Wasser ist im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **30** in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bei  $\delta = 4.1$  zu sehen, das Kohlenstoffatom von 5,5'-Azotetrazolat im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum bei  $\delta = 173.1$ .



**Abbildung 22:**  $^{14/15}\text{N}$ -NMR Spektren von Natrium-5,5'-azotetrazolat.

Das  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum von **30** in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  wies keine Signale auf. Erst mit einer gesättigten Lösung (3.5 g) von **30** in  $\text{D}_2\text{O}$  konnten im  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum Signale erkannt werden. Dies ist in der besseren Löslichkeit von **30** in  $\text{D}_2\text{O}$  begründet. Im abgebildeten  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum sind drei sehr breite Signale zu erkennen. Die Spektren aller anderen 5,5'-Azotetrazolate wurden in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  aufgenommen, in dem die Löslichkeit niedriger ist. In den Spektren der anderen Azotetrazolate sind die Signale der Tetrazolstickstoffatome nicht zu erkennen. Im  $^{15}\text{N}$ -NMR Spektrum sind die Signale scharf aufgelöst. Die C-N Stickstoffatome des Tetrazolrings haben ein Signal bei  $\delta = 2$  ( $^{14}\text{N}$ ) / 0.6 ( $^{15}\text{N}$ ), die anderen

beiden Tetrazolringstickstoffatome bei  $\delta = -77$  ( $^{14}\text{N}$ ) /  $-76.2$  ( $^{15}\text{N}$ ). Das Signal der Stickstoffatome der Azogruppe erscheint bei  $\delta = 105$  ( $^{14}\text{N}$ ) /  $102.0$  ( $^{15}\text{N}$ ).

Einige Absorptionsbanden in den Schwingungsspektren konnten anhand einer Dichtefunktionalrechnung auf B3LYP Niveau zugeordnet werden. Aufgrund der großen Zahl an Kombinationsschwingungen, vor allem in den Infrarotspektren, wurden nicht alle Banden zugeordnet.

	<b>IR</b>		<b>Raman</b>	
$A_u$	24(0)	$B_g$	133(1)	
$A_u$	90(7)	$A_g$	238(2)	
$B_u$	106(2)	$B_g$	318(3)	
$A_u$	449(0)	$A_g$	371(3)	
$B_u$	555(22)	$B_g$	749(0)	
$B_u$	735(99)	$B_g$	755(0)	
$A_u$	748(0)	$A_g$	907(260)	
$A_u$	801(6)	$A_g$	1038(193)	
$B_u$	1030(72)	$A_g$	1052(926)	
$B_u$	1043(25)	$A_g$	1068(32)	
$B_u$	1071(0)	$A_g$	1182(35)	
$B_u$	1181(17)	$A_g$	1212(167)	
$B_u$	1211(70)	$A_g$	1365(2341)	
$B_u$	1377(74)	$A_g$	1404(331)	
$B_u$	1443(4)	$A_g$	1534(1872)	

**Tabelle 31:** Berechnete Schwingungsfrequenzen des 5,5'-Azotetrazolations (B3LYP/ 6-31+G(2df));  
in Klammern: IR Intensitäten in km/mol, relative Ramanintensitäten in  $\text{\AA}^4/\text{amu}$ .

Die Mengen an Hydratwasser der dreiwertigen Metallionen können nicht mehr eindeutig berechnet werden, da die Fehlergrenzen der Elementaranalyse sich über den Bereich mehrerer Wassermoleküle erstreckt. Die Salze werden nur als Hydrate bezeichnet. So enthält das Aluminiumsalz **38** 16-18 Moleküle Wasser, das Lanthansalz **40** 20-24 und das Cersalz **41** 14-18 Moleküle Wasser.

	IR	Raman	$T_{\text{Expl.}}$	DSC
<b>29</b>	1399, 733	1484, 1387	335	64, 109, 134
<b>30</b>	1401, 732	1480, 1386	248	116, 159
<b>31</b>	1390, 727	1482, 736	243	41, 70, 144
<b>32</b>	1395, 736	1494, 1386	239	97
<b>33</b>	1389/1382 728	1494, 1381	237	40
<b>34</b>	1393/1386 736	1499, 1375	239	–
<b>35</b>	1398 735	1496/1479 1394/1377	221	–
<b>36</b>	1396/1384 734	1488, 1382	238	76, 133
<b>37</b>	1399, 735	1488, 1391	211	129
<b>38</b>	1398, 738	1488, 1399	–	–
<b>39</b>	1403, 727	1487, 1388	–	–
<b>40</b>	1398/1384 730	1479, 1390	–	–
<b>41</b>	1408/1394, 744	1476, 1396/1388	–	–
<b>42</b>	1404/1396, 743	1477, 1394	–	–

**Tabelle 32:** Charakteristische Daten Salze **29-42** von 5,5'-Azotetrazolat;  
Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ , Temperaturen und DSC-Peaks in  $^{\circ}\text{C}$ .

An der Stelle der asymmetrischen C-N<sub>3</sub> Streckschwingung in den IR Spektren bei ca.  $1390 \text{ cm}^{-1}$  erscheinen bei mehreren Verbindungen zwei Banden, die asymmetrische C-N<sub>2</sub> Streckschwingung der Azogruppe erscheint bei ca.  $735 \text{ cm}^{-1}$ .

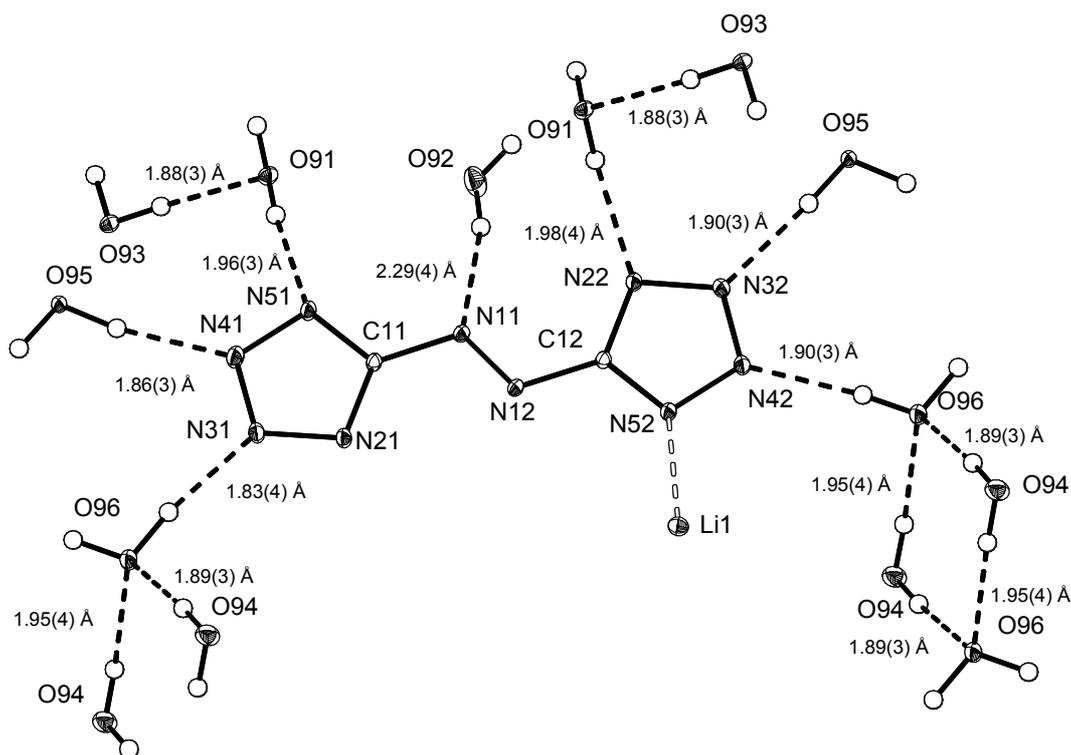
Die Schwingungen des 5,5'-Azotetrazolations in den Ramanspektren sind sehr intensiv, vor allem eine symmetrische C-N<sub>azo</sub> Streckschwingung bei  $1384 \text{ cm}^{-1}$  und die N-N Streckschwingung der Azogruppe bei  $1480 \text{ cm}^{-1}$ . Auch bei diese Schwingungen erscheinen bei mehreren Verbindungen zwei Banden.

Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze explodierten ab einer charakteristischen Temperatur, wenn die Verbindungen auf eine heiße Metallplatte gebracht wurden. Die Explosionstemperatur der Alkalimetallsalze sinkt mit zunehmender Größe des Kations. Die hohe Explosionstemperatur des Lithiumsalzes ist auffallend. Wahrscheinlich hat die Bindung von Lithium zu 5,5'-Azotetrazolat einen kovalenten Anteil, der sich stabilisierend auswirkt. Die Salze **38-42** mit dreifach geladen Kationen wurden beim Aufheizen langsam farblos, auch die Tetraphenylarsoniumverbindung wurde bei Temperaturen über 250 °C langsam farblos. Das *N,N'*-Ditetrazolatohydrazinsalz **44** zeigte beim Aufheizen bis 320 °C keine sichtbare Reaktion.

Die DSC Messungen zeigten bei den Lithium- **29**, Kalium- **31** und Caesiumsalz **33** einen sehr schnellen Wasserverlust bei 40-60 °C. Bei Temperaturen von ca. 120 °C erfolgte ein Wasserverlust bei **29**, **30** und **37**. Zwischen 130 und 160 °C hatten **29-31** und **36-37** ein letztes Signal. Die Signale über 100 °C haben alle Energien von über 200 J/g, dies deutet darauf hin, dass sich die Strukturen der Salze mit dem Wasserverlust stark ändern.

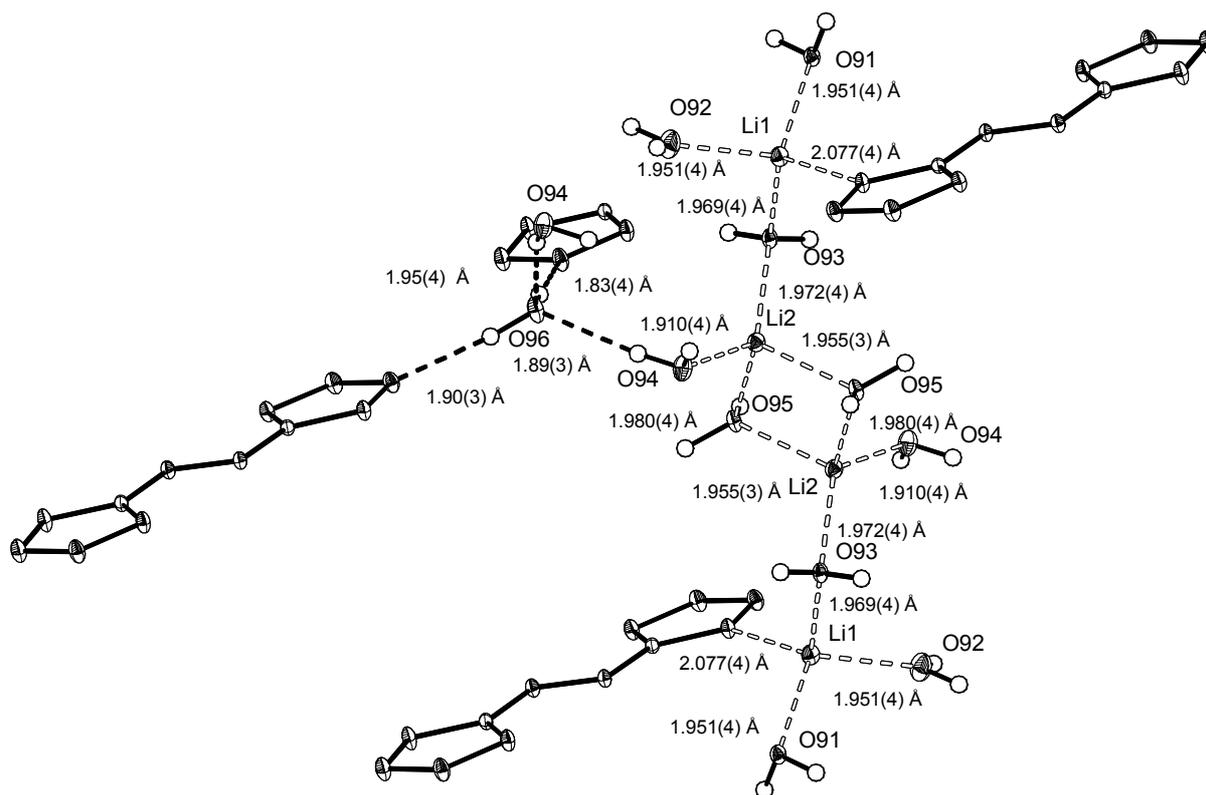
#### **4.2.3 Kristallstrukturen von 29, 30, 32, 35, 37, 42 und 44**

Die Bindungsparameter der 5,5'-Azotetrazolationen in **29**, **30**, **32**, **35**, **37** und **42** sowie der auf B3LYP Niveau mit dem Basissatz 6-31+G(2df) berechneten Struktur sind im Anhang zusammengefasst. Die Bindungsparameter aller untersuchten Strukturen sowie der berechneten Struktur stimmen gut miteinander überein. Die Struktur von Dihydroxyblei-5,5'-azotetrazolat weist mit 1.20(3) Å eine kürzere Bindungslänge der Azogruppe auf. Ansonsten sind die Bindungsparameter vergleichbar. [128]



**Abbildung 23:** Koordination der 5,5'-Azotetrazolationen in **29** (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å]: Li(1)-O(91) 1.951(4), Li(1)-O(92) 1.951(4), Li(1)-O(93) 1.969(4), Li(1)-N(52) 2.077(4), Li(2)-O(93) 1.972(4), Li(2)-O(94) 1.910(4), Li(2)-O(95) 1.955(3), Li(2)-O(95) 1.980(4), Li(2)-O(95A) 1.955(3); Wasserstoffbrückenbindungen: O-N Abstände [Å] (OHN Winkel [°]), N···H Abstände sind in der Abbildung angegeben: O(91)-H(911)···N(51) 2.805(3) (171(3)), O(91)-H(912)···N(22) 2.830(3) (162(2)), O(92)-H(921)···N(11) 3.188(3) (167(3)), O(93)-H(931)···O(91) 2.778(2) (176(3)), O(93)-H(932)···N(21) 2.787(3) (166(3)), O(94)-H(941)···O(96) 2.760(3) (163(3)), O(94)-H(942)···O(96) 2.700(2) (172(4)), O(95)-H(951)···N(41) 2.798(2) (169(3)), O(95)-H(952)···N(32) 2.826(3) (175(3)), O(96)-H(961)···N(42) 2.783(2) (172(3)), O(96)-H(962)···N(31) 2.793(3) (172(3)).

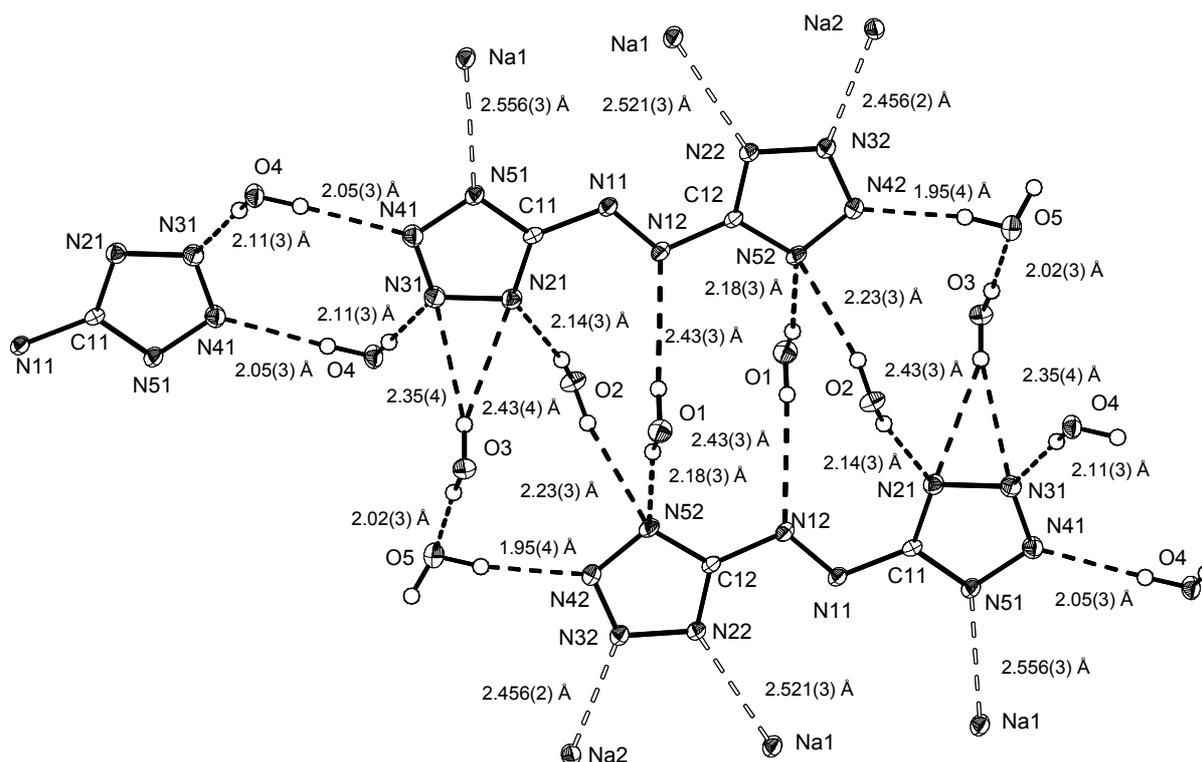
Die 5,5'-Azotetrazolationen in **29** sind über sieben Wasserstoffbrückenbindungen an Wassermolekülen gebunden. Die N(21) und N(12) Stickstoffatome haben keine zusätzlichen Bindungen, N(52) ist an ein Lithiumion koordiniert. Alle anderen Stickstoffatome sind Teil von Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen. Die H-Brücken zu den Ringstickstoffatomen haben O-N Abstände zwischen 2.783(2) und 2.830(3) Å, die Wasserstoffbrückenbindung zum N(11) Stickstoffatom ist mit einem O-N Abstand von 3.188(3) Å länger. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen haben O-O Abstände zwischen 2.700(2) und 2.778(2) Å.



**Abbildung 24:** Koordination der Lithiumionen in **29** (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); Teile der 5,5'-Azotetrazolationen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

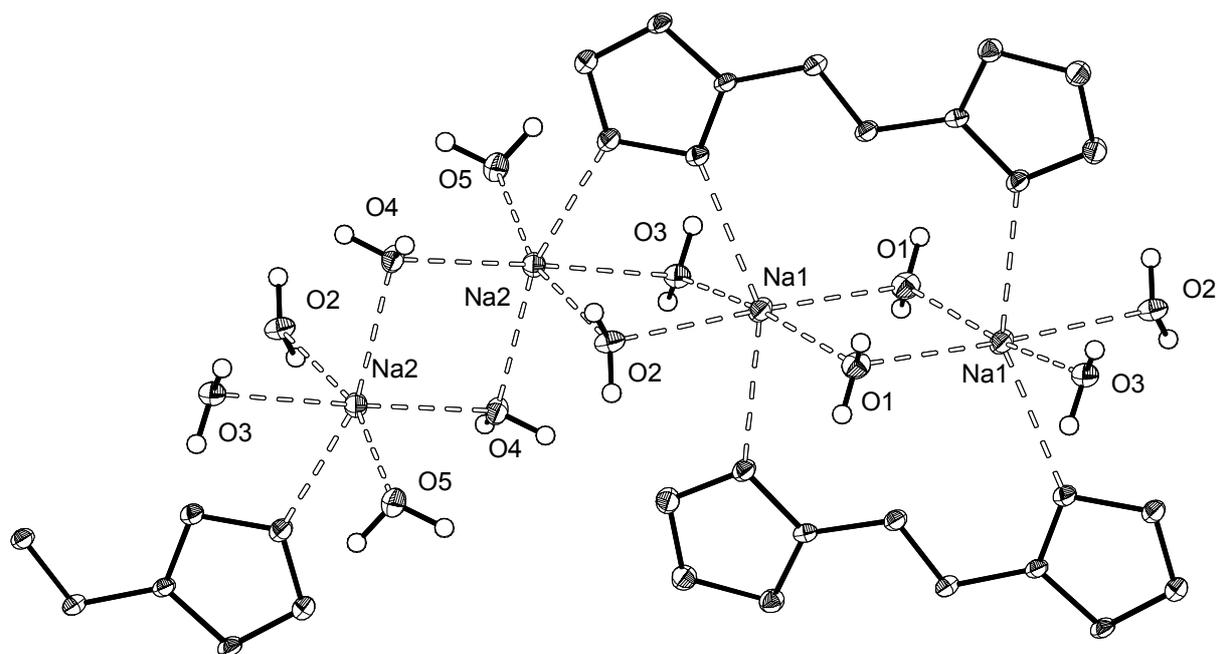
**29** enthält zwei unterschiedlich koordinierte Lithiumatome. Beide sind tetraedrisch umgeben. Das Li(2) Atom ist ausschließlich von Wassermolekülen umgeben, das Li(1) Atom ist an drei Wassermoleküle sowie das N(52) Stickstoffatom gebunden.

Nur an Sauerstoff gebundene Lithiumionen sind in der Literatur sowohl tetraedrisch, als auch oktaedrisch, sowie in manchen Fällen fünffach koordiniert. [135] Die Lithium-Sauerstoffabstände von **29** (1.910(4) bis 1.980(4) Å) sind vergleichbar den Literaturwerten für tetraedrisch koordinierte Lithiumionen 1.94-1.99 Å. Der Lithium-Stickstoffabstand (2.077(4) Å) ist ebenfalls im Bereich von Literaturwerten (2.06 - 2.08 Å). [136] Die Koordinationstetraeder von zwei Li(2)-Atomen sind kantenverknüpft und über jeweils eine gemeinsame Ecke mit den Koordinationstetraedern der Li(1)-Atome verbunden. Das O(96) Wassermolekül ist nicht an ein Lithiumatom gebunden, es wird über Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall gebunden. Die schwache Bindung dieses Wassermoleküls erklärt den leichten Wasserverlust von **29**.



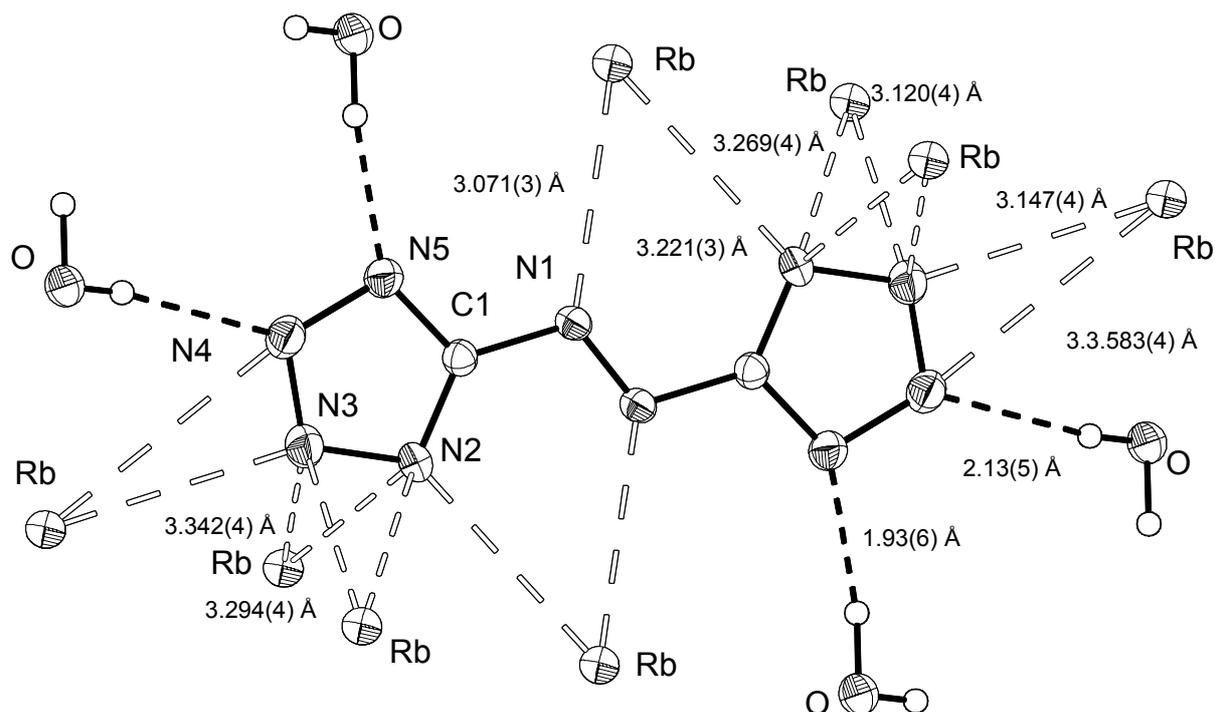
**Abbildung 25:** Koordination der 5,5'-Azotetrazolationen in **30** (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å]: Na(1)-O(1) 2.427(2), Na(1)-O(1A) 2.465(2), Na(1)-O(2) 2.483(2), Na(1)-O(3) 2.414(2), Na(1)-N(22) 2.521(2), Na(1)-N(51) 2.556(3), Na(2)-O(2) 2.466(2), Na(2)-O(3) 2.405(2), Na(2)-O(4) 2.376(2), Na(2)-O(4B) 2.369(2), Na(2)-O(5) 2.380(2), Na(2)-N(32) 2.456(2); Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: A :  $-x+1, -y, -z+1$ ; B :  $-x, -y, -z+2$ ; Wasserstoffbrückenbindungen: O-N und O-O Abstände [Å] (OHN / OHO Winkel [°]), N $\cdots$ H Abstände sind im Bild angegeben: O(1)-H(1A) $\cdots$ N(12) 3.219(3) (163(4)), O(1)-H(1B) $\cdots$ N(52) 2.973(3) (167(3)), O(2)-H(2A) $\cdots$ N(21) 2.939(3) (170(3)), O(2)-H(2B) $\cdots$ N(52) 3.039(3) (169(4)), O(3)-H(3A) $\cdots$ N(21) 3.216(3) (160(3)), O(3)-H(3A) $\cdots$ N(31) 3.156(4) (165(4)), O(4)-H(4A) $\cdots$ N(31) 2.923(3) (175(3)), O(4)-H(4B) $\cdots$ N(41) 2.859(3) (170(3)), O(5)-H(5A) $\cdots$ N(31) 3.342(3) (150(3)), O(5)-H(5B) $\cdots$ N(42) 2.776(3) (171(4)), O(3)-H(3B) $\cdots$ O(5) 2.826(3) (177(3)).

An die Azotetrazolationen von **30** sind drei Natriumionen sowie acht Wassermoleküle koordiniert. Die Wasserstoffbrückenbindungen haben O-N Abstände zwischen 2.776(3) und 3.342(3) Å. Die längeren Abstände sind auf verbrückte Wasserstoffbrückenbindungen von O(3) zurückzuführen, dessen Wasserstoffatom mit zwei Stickstoffatomen in Wechselwirkung ist (N(21/31)). Auch die Wasserstoffbrückenbindung zum Azostickstoffatom N(12) ist etwas länger. Es tritt nur eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Wassermolekülen mit einem O-O Abstand von 2.826(3) Å auf.



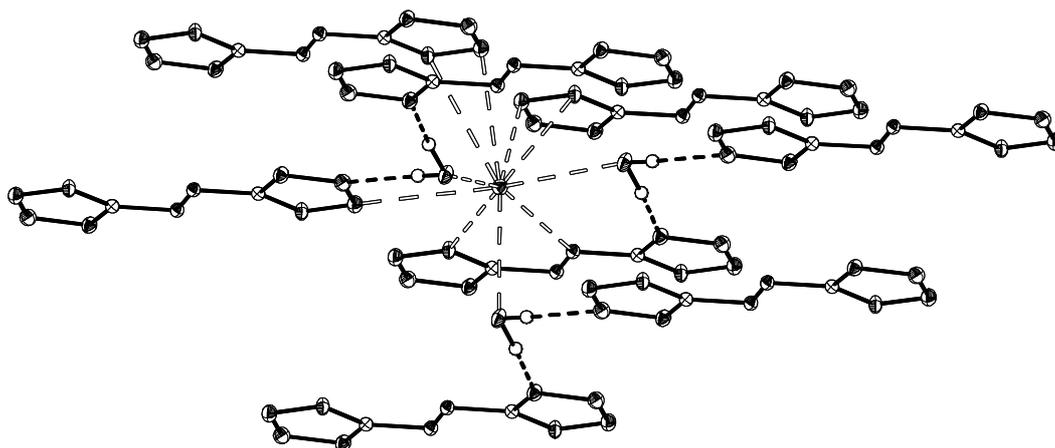
**Abbildung 26:** Koordination der Natriumionen in **30** (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); Teile der 5,5'-Azotetrazolationen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Natriumionen von **30** haben unterschiedliche Umgebungen. Alle Natriumionen sind verzerrt oktaedrisch umgeben, das Na(1)-ion von vier Wassermolekülen und den N(22) und N(51) Stickstoffatomen, das Na(2)-ion von fünf Wassermolekülen sowie dem N(32) Stickstoffatom. Die Natrium-Sauerstoffabstände sind mit Werten zwischen 2.369(2) und 2.483(2) Å [137] ebenso wie die Natrium-Stickstoffabstände (2.456(2) bis 2.556(3) Å) im Bereich der Literaturwerte. [138] Dabei sind die Natriumatome immer über eine Kante des Koordinationsoktaeders miteinander verknüpft. Die Natriumionen mit ihrer Hydrathülle bilden somit lange Ketten, zwischen denen Stapel der Azotetrazolationen angeordnet sind.



**Abbildung 27:** Koordination der 5,5'-Azotetrazolationen in **32** (thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rb-O 2.964(3), Rb-O(B) 3.080(3), Rb-O(D) 3.125(3), Rb-O(F) 3.080(3), Rb-N(1A) 3.071(3), Rb-N(2) 3.221(3), Rb-N(2B) 3.294(4), Rb-N(2C) 3.269(4), N(2)-Rb(F) 3.294(3), Rb-N(3B) 3.342(4), Rb-N(3C) 3.120(4), Rb-N(3E) 3.147(4), N(3)-Rb(F) 3.342(4), Rb-N(4E) 3.583(4); Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: A :  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; B :  $x+1, y, z$ ; C :  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; D :  $-x+1, -y, -z+2$ ; E :  $-x, -y+1, -z+2$ ; F :  $x-1, y, z$ ; Wasserstoffbrückenbindungen: O-N Abstände [Å] (OHN Winkel [°]), N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: O-H(1)·N(5) 2.875(4) (161(5)), O-H(2)·N(4) 2.823(5) (172(6)).

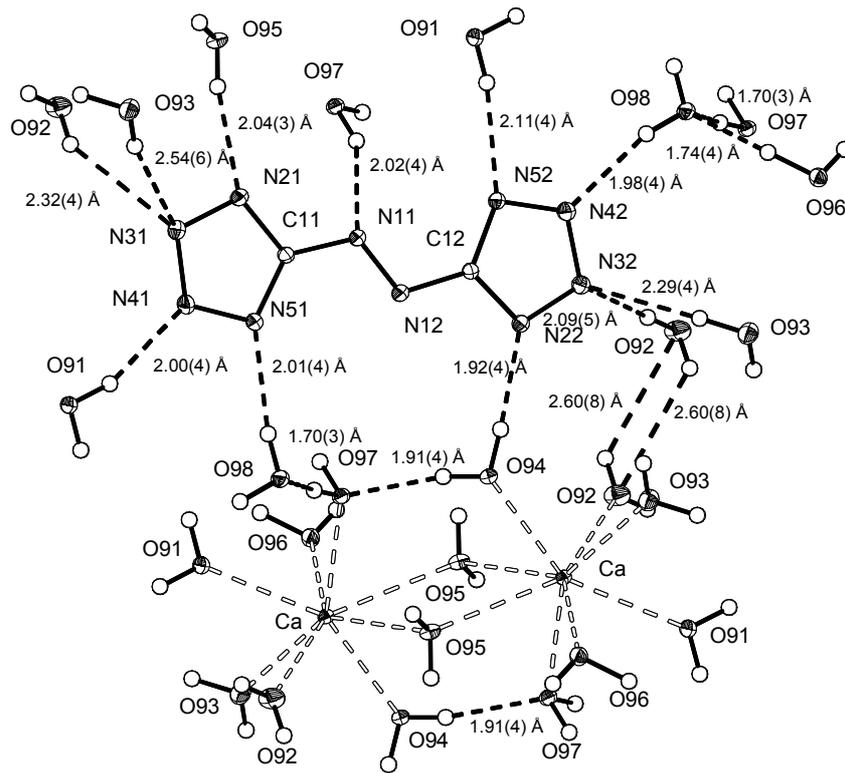
In **32** ist nur ein Wassermolekül im Kristall gebunden. Es bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den N(3) und N(4) Stickstoffatomen (O-N Abstände 2.875(4) und 2.823(5) Å. Acht Rubidiumatome sind an ein 5,5'-Azotetrazolation gebunden, so dass jedes Stickstoffatom entweder Teil einer Wasserstoffbrückenbindung ist oder an Rubidium koordiniert ist.



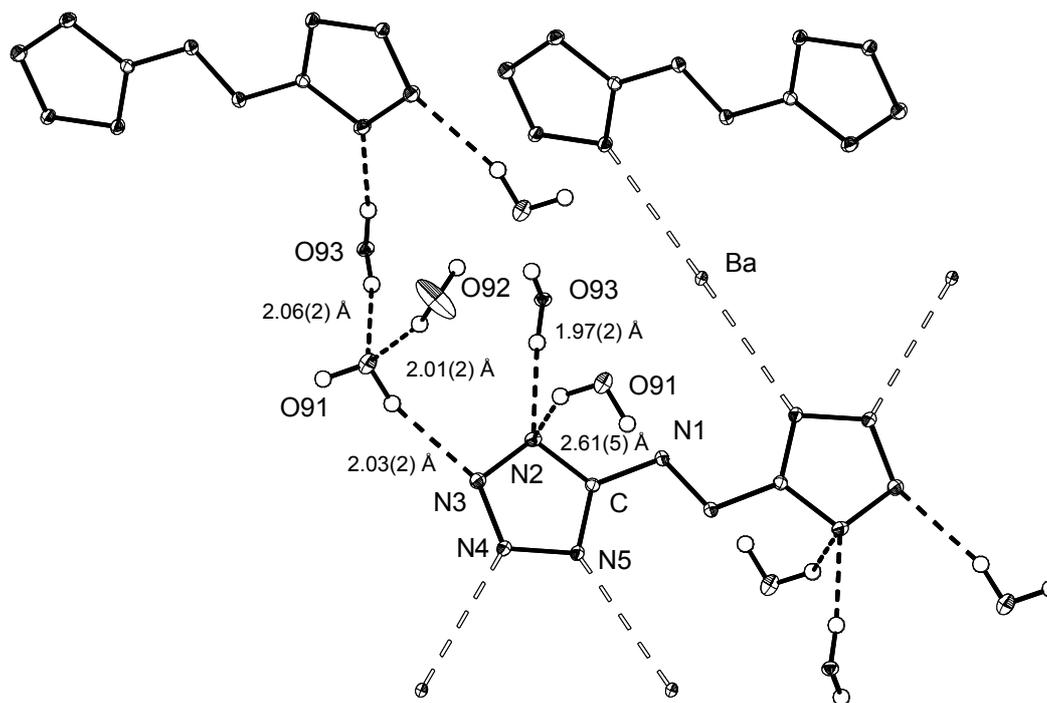
**Abbildung 28:** Koordination der Rubidiumionen in **32** (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit).

Die Rubidiumionen sind zehnfach koordiniert, von drei Sauerstoffatomen und sieben Stickstoffatomen. Die Koordinationspolyeder der Rubidiumionen bilden flächenverknüpfte Schichten, die durch Schichten von 5,5'-Azotetrazolationen getrennt werden. Die Rb-O Abstände mit Werten von 2.964(3) bis 3.125(3) Å [139] entsprechen ebenso wie die Rb-N Abstände von 3.071(3) bis 3.583(4) [140] den Werten aus der Literatur.

Die Calciumionen in **35** haben keine Wechselwirkungen zu Stickstoffatomen. Sie sind von acht Wassermolekülen in Form eines leicht verzerrten, doppelt überkappten trigonalen Prismas umgeben. Zwei Koordinationspolyeder sind über eine gemeinsame Kante verknüpft. Die verbrückenden Wassermoleküle haben längere Ca-O Abstände (2.613(2) und 2.639(2) Å), die restlichen Wassermoleküle zeigen Ca-O Abstände von 2.369(2) bis 2.480 Å. Calcium ist auch in den Literaturverbindungen achtfach von Wasser koordiniert, die in der Literatur angegebenen Abstände zu verbrückenden und nicht verbrückenden Sauerstoffatomen stimmen mit den gemessenen überein. [141] Ein Wassermolekül ist nicht an Calcium gebunden, sondern nur über Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Wassermolekülen und zu 5,5'-Azotetrazolationen. Die 5,5'-Azotetrazolationen sind an Wasserstoffbrückenbindungen zu elf Wassermolekülen (N-N Abstände 2.787(3) bis 3.226(3) Å) beteiligt.

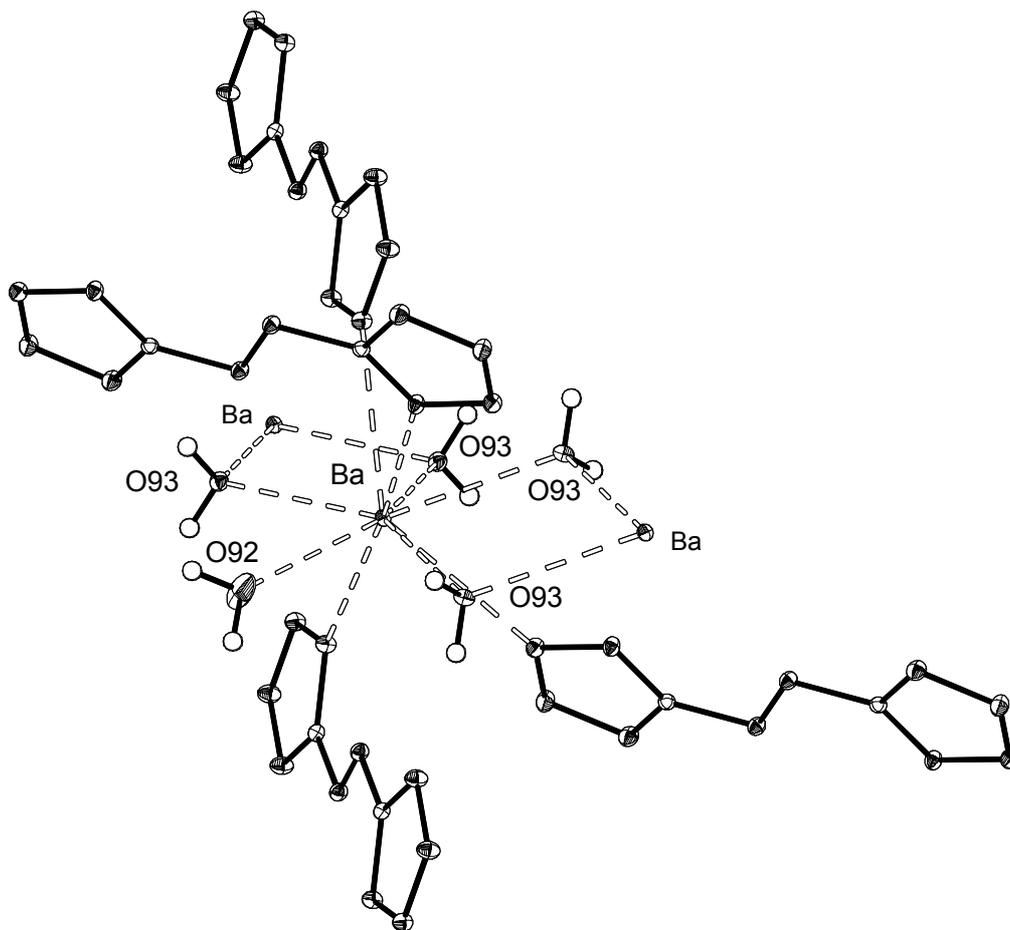


**Abbildung 29:** Struktur von **35**, an Calcium gebundene Wasseratome sowie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 5,5'-Azotetrazolationen und Wasser als ORTEP-Plot (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ca-O(91) 2.384(2), Ca-O(92) 2.422(2), Ca-O(93) 2.480(2), Ca-O(94) 2.369(2), Ca-O(95) 2.639(2), Ca-O(95A) 2.613(2), Ca-O(96) 2.455(2), Ca-O(97) 2.426(2); Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: A :  $-x+1, -y+1, -z$ ; Wasserstoffbrückenbindungen: O-N und O-O Abstände [Å] (OHN / OHO Winkel [°]), N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: O(91)-H(911)⋯N(52) 2.944(3) (170(4)), O(91)-H(912)⋯N(41) 2.831(3) (161(3)), O(92)-H(921)⋯N(32) 2.960(3) (177(4)), O(92)-H(922)⋯O(92) 3.145(3) (129(7)), O(92)-H(922)⋯N(31) 3.226(3) (148(8)), O(93)-H(931)⋯N(32) 3.190(3) (171(4)), O(93)-H(932)⋯N(31) 3.047(3) (161(4)), O(94)-H(941)⋯N(22) 2.787(3) (177(3)), O(94)-H(942)⋯O(97) 2.745(3) (169(4)), O(95)-H(951)⋯N(21) 2.856(3) (170(3)), O(95)-H(952)⋯O(96) 2.901(3) (156(4)), O(96)-H(961)⋯O(94) 2.959(3) (139(3)), O(96)-H(962)⋯O(98) 2.708(3) (164(4)), O(97)-H(971)⋯N(11) 2.814(3) (154(4)), O(97)-H(972)⋯O(98) 2.654(3) (171(3)), O(98)-H(981)⋯N(42) 2.804(3) (161(3)), O(98)-H(982)⋯N(51) 2.827(3) (166(4)).



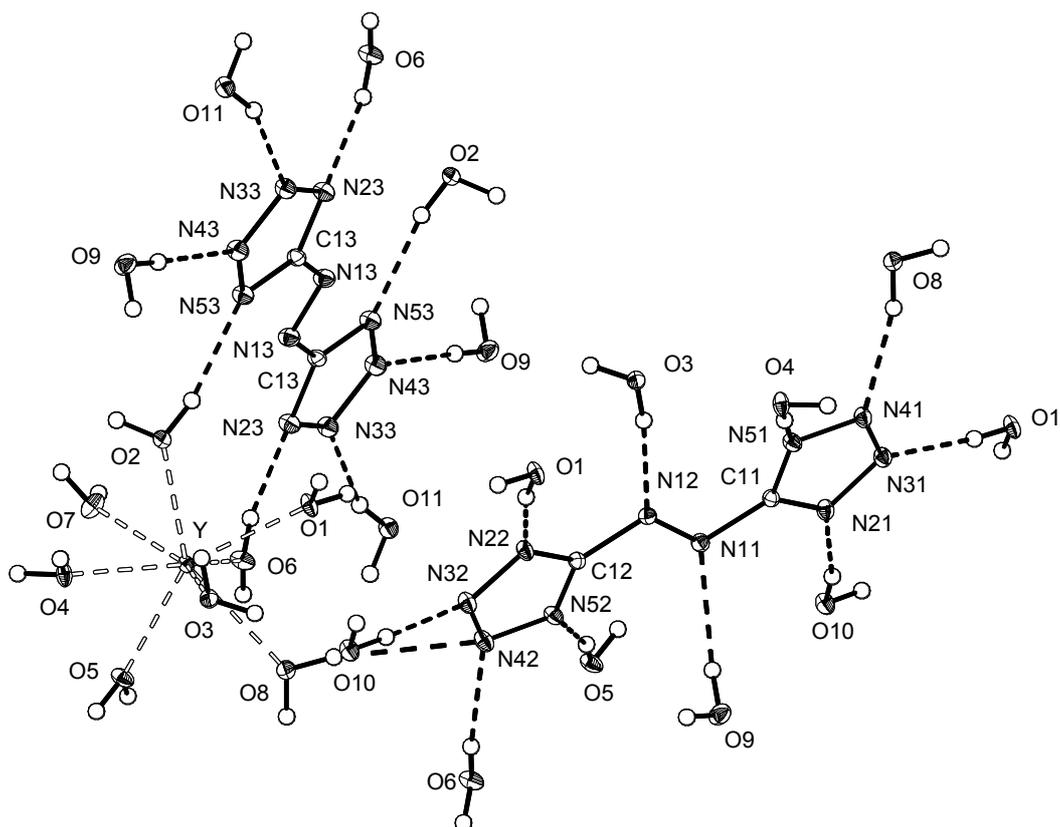
**Abbildung 30:** Struktur von **37**, an Barium gebundene Wasseratome sowie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 5,5'-Azotetrazolationen und Wasser als ORTEP-Plot (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ba-O(92) 2.799(6), Ba-O(93) 2.840(3), Ba-O(93) 2.867(3), Ba-N(4) 3.046(4), Ba-N(5) 2.935(4); Symmetrieoperationen für äquivalente Atome:  $x, y, z, -x, y, -z+1/2, x+1/2, y+1/2, z, -x+1/2, y+1/2, -z+1/2, -x, -y, -z, x, -y, z-1/2, -x+1/2, -y+1/2, -z, x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ ; Wasserstoffbrückenbindungen: O-N und O-O Abstände [Å] (OHN / OHO Winkel [°]), N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: O(91)-H(911)-N(3) 2.834(6) (162(6)), O(91)-H(912)-N(2) 3.158(5) (124(5)), O(93)-H(932)-N(2) 2.791(4) (171(6)), O(92)-H(92)-O(91) 2.823(6) (167(10)), O(93)-H(931)-O(91) 2.873(4) (168(7)).

Die Azotetrazolationen von **37** bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu sechs Wassermolekülen. Die N(2) und N(3) Stickstoffatome sind an Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen beteiligt (O-N Abstände 2.791(4)-3.158(5) Å). Die N(4) und N(5) Stickstoffatome haben Wechselwirkungen mit Bariumatomen. Das O(91) Wassermolekül ist nicht an Barium koordiniert und bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den O(93) und O(92) Wassermolekülen, die an Barium koordiniert sind (O-O Abstände 2.823(6)-2.873(4) Å).



**Abbildung 31:** Koordination der Bariumionen in **37** (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit).

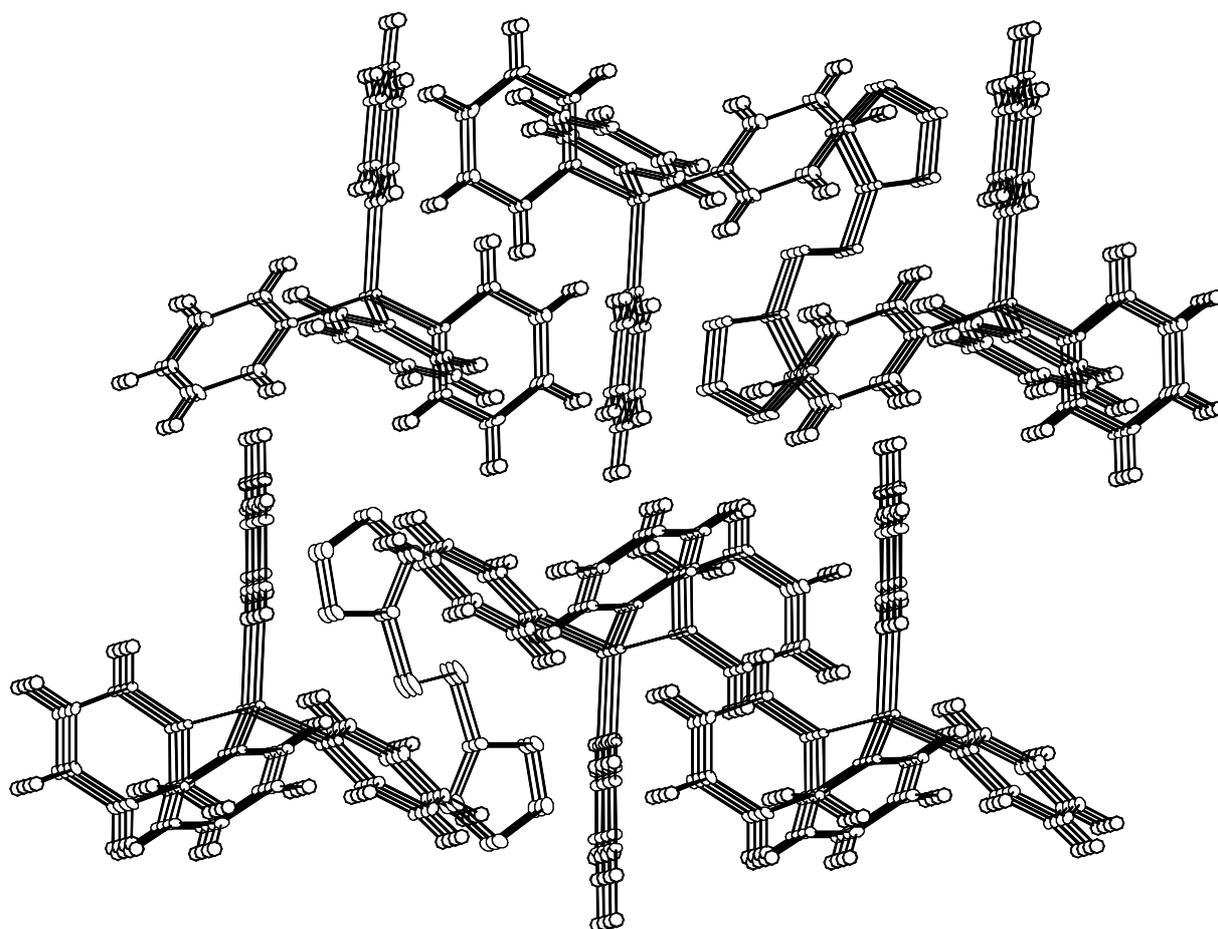
Die Bariumatome sind von fünf Wassermolekülen und 4 Stickstoffatomen in Form eines verzerrten, einfach überkappten quadratischen Antiprismas umgeben. Die einzelnen Koordinationspolyeder sind flächenverknüpft. Die Ba-O (2.799(6) bis 2.867(3) Å) und Ba-N Abstände (2.935(4) und 3.046(4) Å) bewegen sich im Bereich der Ba-N und Ba-O Abstände in Bariumazidhydrat. [142] Es bildet sich eine Schichtstruktur, in der sich Schichten, die aus Stapeln von 5,5'-Azotetrazolationen bestehen und Schichten aus wasserumgebenen Bariumatomen abwechseln. Die einzelnen Schichten sind dabei über Barium-Stickstoff Wechselwirkungen miteinander verbunden. Die Barium-Stickstoffwechselwirkungen erklären die schlechtere Löslichkeit gegenüber dem Calciumsalz **35**, das keine direkten Calcium-Stickstoffwechselwirkungen aufweist. Die Schwerlöslichkeit des Strontiumsalzes ist wahrscheinlich auf die gleichen Gründe zurückzuführen.



**Abbildung 32:** An Yttrium koordinierte Wassermoleküle sowie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 5,5'-Azotetrazolationen und Wasser in **39** als ORTEP-Plot (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å]: Y-O(1) 2.327(2), Y-O(2) 2.361(2), Y-O(3) 2.395(2), Y-O(4) 2.351(2), Y-O(5) 2.322(2), Y-O(6) 2.340(2), Y-O(7) 2.332(2), Y-O(8) 2.450(2); Symmetrioperationen für äquivalente Atome: A : -x, -y+1, -z+1; Wasserstoffbrückenbindungen: O-N und O-O Abstände [Å] (NHN Winkel [°]): O1-H11·N22 2.845(3) (169(3)), O1-H21·N31 2.795(3) (176(4)), O2-H22·N53 2.797(3) (166(3)), O3-H23·N12 2.845(3) (173(3)), O4-H24·N51 2.820(3) (172(4)), O5-H25·N52 2.747(3) (167(4)), O6-H16·N23 2.722(3) (168(2)), O6-H26·N42 2.882(3) (163(3)), O6-H26·N52 3.323(3) (136(3)), O8-H18·N42 3.376(4) (170(3)), O8-H28·N41 2.903(3) (164(3)), O9-H19·N11 2.973(3) (162(3)), O9-H29·N43 2.773(4) (177(4)), O10-H110·N21 2.863(3) 169(3), O10-H210·N32 2.797(3) (176(4)), O11-H211·N33 2.846(3) (159(4)), O2-H12·O9 2.757(3) (158(4)), O3-H13·O10 2.683(3) (170(3)), O4-H14·O11 2.723(3) (177(3)), O5-H15·O3 2.975(3) (173(3)), O7-H17·O11 2.747(3) (168(2)), O7-H27·O9 2.726(3) (161(3)), O11-H111·O10 2.782(3) (161(3)).

In **39** kommen zwei unterschiedliche 5,5'-Azotetrazolationen vor, ein 5,5'-Azotetrazolation besitzt ein Inversionszentrum, das andere nicht. Die Bindungsparameter beider 5,5'-Azotetrazolationen stimmen innerhalb der Standardabweichung überein (s. Anhang: 39 (a) und 39 (b)). Die Yttriumionen in **39** sind wie die Calciumionen in **32** von acht Wassermolekülen in Form eines doppelt überkappten, trigonalen Prismas umgeben. Im

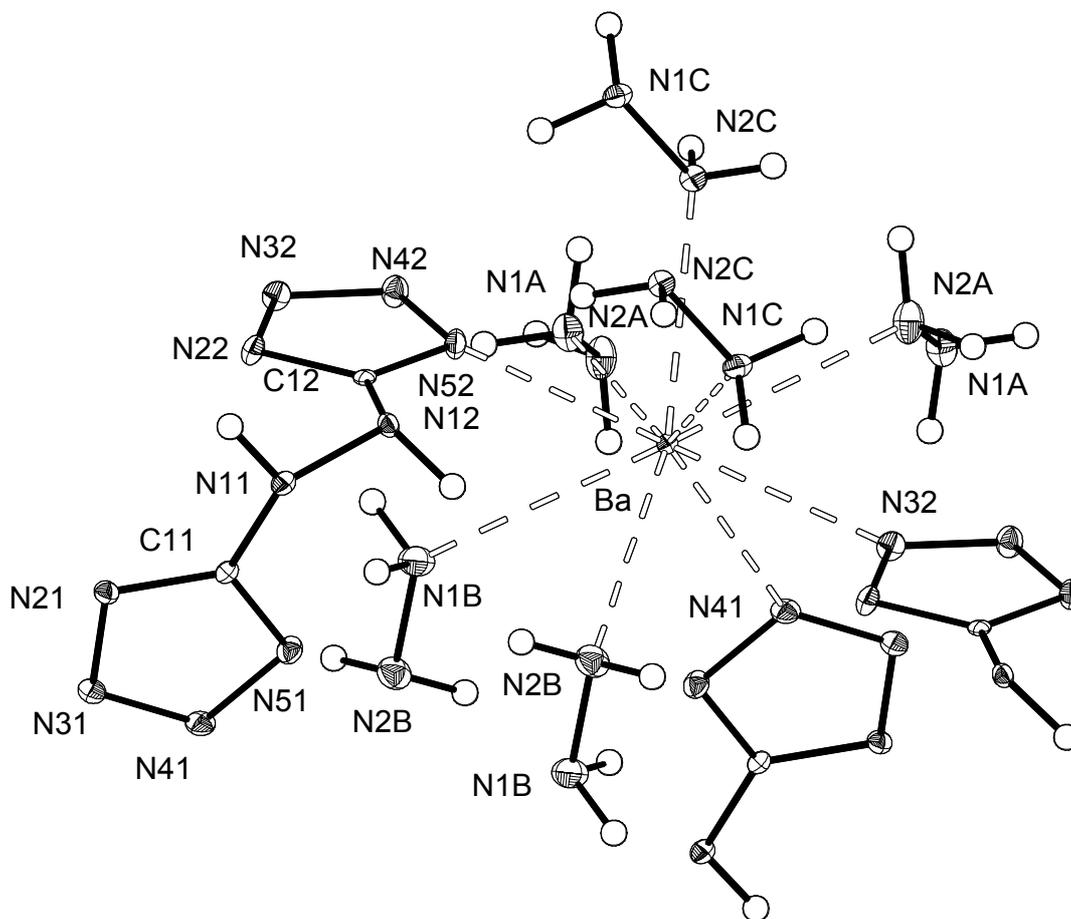
Unterschied zu **32** sind die Koordinationspolyeder von Yttrium nicht verknüpft. Die Yttrium-Sauerstoffabstände sind mit 2.322(2)-2.450(2) Å im Bereich bekannter Verbindungen. [143] Drei weitere Wassermoleküle sind über Wasserstoffbrücken im Kristall gebunden. Die O-N Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und den 5,5'-Azotetrazolat-anionen liegen zwischen 2.722(3) und 2.973(3) Å. Wasserstoffbrückenbindungen zu den Stickstoffen der Azogruppe sind mit 3.323(3) und 3.376(4) Å deutlich länger. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen haben O-O Abstände zwischen 2.683(3) und 2.975(3) Å.



**Abbildung 33:** Stapel der 5,5'-Azotetrazolationen in Bis-tetraphenylarsonium-5,5'-Azotetrazolat **43**.

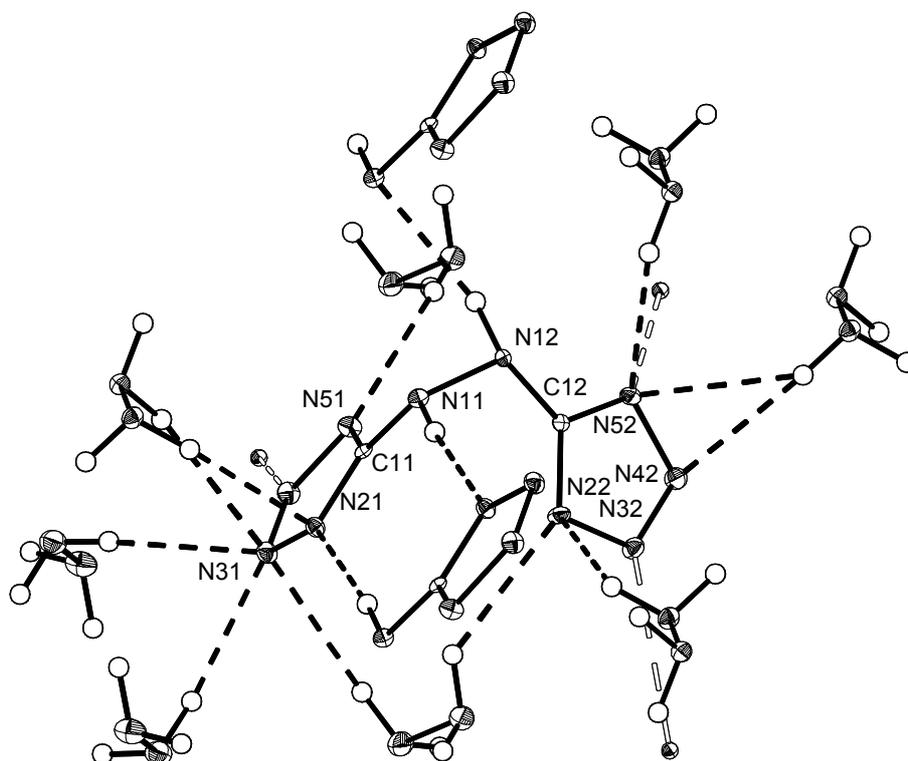
Die orange Farbe von **43** ist wahrscheinlich auf das Fehlen von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Das Tetramethylammoniumsalz **49**, das Trimethylhydraziniumsalz **57** und die dimethylierte Verbindung **69** sind ebenfalls orange. Diese beiden Salze haben ebenfalls nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen zu den Azotetrazolationen. Alle anderen Azotetrazolatverbindungen sind gelb. Die Azotetrazolationen von **43** bilden Stapel, die durch die Tetraphenylarsoniumionen getrennt

sind. Die Bindungsparameter der Tetraphenylarsoniumionen stimmen mit Literaturwerten überein. [144]



**Abbildung 34:** Koordination der Bariumionen in **44** als ORTEP-Plot (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ba-N(1A) 2.958(5), Ba-N(1B) 3.090(5), Ba-N(1C) 3.009(5), Ba-N(2A) 3.121(5), Ba-N(2B) 2.979(5), Ba-N(2C) 2.928(5), Ba-N(32) 2.937(5), Ba-N(41) 2.900(5), Ba-N(52) 2.887(5), N(1A)-N(2A) 1.440(7), N(1B)-N(2B) 1.451(8), N(1C)-N(2C) 1.453(7), N(11)-N(12) 1.444(7), N(21)-N(31) 1.366(7), N(31)-N(41) 1.314(7), N(41)-N(51) 1.352(7), N(22)-N(32) 1.366(7), N(32)-N(42) 1.305(7), N(42)-N(52) 1.371(7), N(11)-C(11) 1.396(7), N(21)-C(11) 1.322(7), N(51)-C(11) 1.338(7), N(12)-C(12) 1.390(7), N(22)-C(12) 1.328(7), N(52)-C(12) 1.336(7); C(11)-N(11)-N(12) 114.2(4), N(21)-C(11)-N(51) 113.5(5), N(21)-C(11)-N(11) 123.0(5), N(51)-C(11)-N(11) 123.3(5), C(11)-N(21)-N(31) 104.0(4), N(41)-N(31)-N(21) 108.8(4), N(31)-N(41)-N(51) 110.4(4), C(11)-N(51)-N(41) 103.3(4), C(12)-N(12)-N(11) 114.5(4), N(22)-C(12)-N(52) 113.2(5), N(22)-C(12)-N(12) 124.3(5), N(52)-C(12)-N(12) 122.2(5), C(12)-N(22)-N(32) 103.5(4), N(42)-N(32)-N(22) 110.6(4), N(32)-N(42)-N(52) 108.7(4), C(12)-N(52)-N(42) 104.1(4); Torsionswinkel [°]: C(11)-N(11)-N(12)-C(12) 52.8(6).

Das Bariumion von **44** ist an neun Stickstoffatome in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert. Die Ba-N Abstände liegen zwischen 2.887(5) und 3.125(5) Å. In den bekannten drei homoleptischen Barium-Amin Komplexen [145]  $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$ ,  $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$  und  $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_9]^{2+}$  sind die Bariumionen in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas, einer verzerrten quadratischen Antiprismas und in Form eines verzerrten, dreifach überkappten trigonalen Prismas umgeben. Die Ba-N Abstände in den Barium-Amin Komplexen liegen zwischen 2.854(4) und 2.941(7) Å, der Ba-N Abstand von Bariumhydrazincarboxylat-Hydrazin beträgt 2.98(2) Å. [146]



**Abbildung 35:** Koordination von *N,N'*-Ditetrazolohydrazin in **44** als ORTEP-Plot (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] : N(1A)-H(11A)··N(31) 3.237(8), N(1A)-H(21A)··N(31) 3.279(8), N(1A)-H(21A)··N(41) 3.394(7), N(1B)-H(21B)··N(31) 3.314(8), N(1C)-H(11C)··N(21) 3.329(7), N(1C)-H(11C)··N(22) 2.947(7), N(1C)-H(21C)··N(42) 3.315(7), N(1C)-H(21C)··N(52) 3.247(7), N(2A)-H(12A)··N(42) 3.359(8), N(2A)-H(22A)··N(2C) 3.120(7), N(2A)-H(22A)··N(12) 3.504(7), N(2B)-H(22B)··N(22) 3.173(7), N(2B)-H(12B)··N(51) 3.407(8), N(2B)-H(22B)··N(21) 3.419(7), N(2C)-H(12C)··N(31) 3.381(8), N(2C)-H(12C)··N(12) 3.409(7), N(2C)-H(22C)··N(12) 3.344(7), N(2C)-H(22C)··N(52) 3.213(8), intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen: N(11)-H(11)··N(21) 3.077(7).

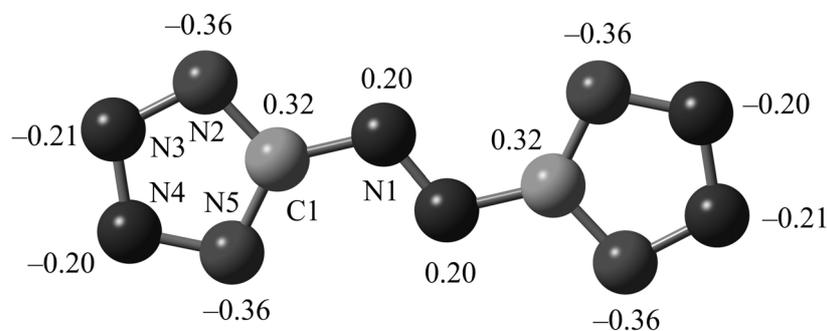
Der Torsionswinkel von *N,N'*-Ditetrazolohydrazin beträgt 52.8°. Eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen N(11) und N(21) wird dadurch ermöglicht. Zwei

$N,N'$ -Ditetrazolatohydrazinionen sowie acht Hydrazinmoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit einem  $N,N'$ -Ditetrazolatohydrazinion verbunden. Außerdem sind noch drei Bariumionen an ein  $N,N'$ -Ditetrazolatohydrazinion koordiniert. Die N-N Abstände sind im Vergleich zu anderen in dieser Arbeit erwähnten N-N Abständen mit Werten zwischen 2.947(7) und 3.504(7) Å relativ lang, die meisten N-N Abstände haben Werte von ungefähr 3.3 Å. Eine Wasserstoffbrückenbindung verbindet zwei Hydrazinmoleküle mit einem N-N Abstand von 3.120(7), vergleichbar mit dem kürzesten N-N Abstand von 3.19 Å in Hydrazin. [60]

#### 4.2.4 NBO Analyse des 5,5'-Azotetrazolations

Die NBO-Analyse des 5,5'-Azotetrazolatanions zeigt wie erwartet eine Delokalisierung der negativen Ladung über alle Stickstoffatome. Die N(2) und N(5) Atome haben die höchste negative Ladung ( $-0.36 e$ ). Die Stickstoffatome der Azogruppe und die N(3) und N(4) Ringstickstoffatome haben eine negative Ladung von  $-0.2 e$ . Die Kohlenstoffatome tragen eine positive Ladung von  $0.34 e$ .

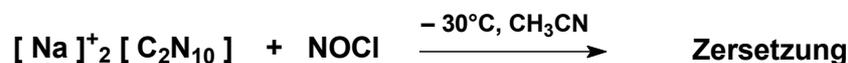
Die Ladungsdichte lässt vermuten, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zu den N(2) und N(5) Atomen kürzer sind als die Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Stickstoffatomen. Dies ist oft der Fall. **57** weist nur Wasserstoffbrückenbindungen zu N(2) und N(5) auf. Dies ist aber nicht allgemein gültig, so hat **47** Wasserstoffbrückenbindungen zu N(2) und N(3), die ähnliche N-N Abstände besitzen. Die Stickstoffatome der Azogruppe sind nur in Wasserstoffbrückenbindungen einbezogen, wenn viele Wasserstoffatome für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung stehen, und selbst dann sind die Wasserstoffbrückenbindungen länger als die Bindungen zu den Ringstickstoffatomen. Dies ist aber wahrscheinlich stärker durch sterischen Einfluß bestimmt.



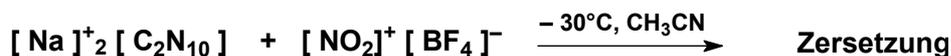
**Abbildung 36:** Ladungsverteilung des 5,5'-Azotetrazolations laut NBO-Analyse (B3LYP/6-31+G(2dp)), die Ladungen wurden als Vielfache der Elementarladung  $e$  angegeben.

### 4.3 Versuche zur Darstellung von Salzen von 5,5'-azotetrazolat mit NO<sup>+</sup><sub>x</sub>-Kationen

Aufgrund ihres großen Energieinhaltes wurde versucht, Salze von 5,5'-Azotetrazolat mit Nitrosonium- und Nitroniumkationen darzustellen.



Die Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit Nitrosylchlorid bei  $-30^\circ\text{C}$  ergab eine braungelbe Lösung, die von einem farblosen Rückstand abgetrennt wurde. Nach Entfernung von Acetonitril bei  $-20^\circ\text{C}$  im Vakuum wurde ein brauner Feststoff erhalten, dessen Schwingungsspektren keine Bande des NO<sup>+</sup> Kations enthielt. Die gelbbraune Farbe der Lösung deutet darauf hin, dass die Zersetzung bereits bei der Auflösung von **30** stattfand.



Beim Vereinigen der Feststoffe Nitroniumtetrafluoroborat und Natrium-5,5'-azotetrazolat **30** erfolgte eine Explosion.  $[\text{NO}_2]^+[\text{BF}_4]^-$  wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von Natrium-5,5'-azotetrazolat in Acetonitril gegeben. Innerhalb von 4 Stunden wurde unter schwacher Gasentwicklung eine braune Suspension erhalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels bei  $-30^\circ\text{C}$  wurde ein brauner Feststoff erhalten, dessen Schwingungsspektren keine Banden von NO<sub>2</sub><sup>+</sup> enthielten.

#### 4.4 Ammoniumsalz und methylierte Ammoniumsalze von 5,5'-Azotetrazolat

Das Diammonium-5,5'-azotetrazolat ist bereits zur Verwendung in Gasgeneratoren vorgeschlagen worden. [130] Das Methylammoniumsalz wurde ebenfalls für die Verwendung in Gasgeneratoren in Erwägung gezogen. [124] Daher wurden alle methylierten Ammoniumsalze hergestellt, ihre explosiven Eigenschaften getestet und mit dem Ammoniumsalz verglichen. [147] Das von Thiele [111] bereits erwähnte Hydroxylammoniumsalz wurde ebenfalls genauer untersucht.

##### 4.4.1 Synthese



	45	46	47	48	49	50
R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH
R <sup>2</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
R <sup>3</sup>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
R <sup>4</sup>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H

**Tabelle 33:** Salze von 5,5'-Azotetrazolat mit Ammonium, methylierten Ammonium- und Hydroxylammoniumkationen.

Die Synthese der Ammoniumsalze erfolgte durch Reaktion der entsprechenden Ammoniumsulfate mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Wasser. Die Sulfate der Verbindungen **46-48** wurden dabei *in situ* aus dem Amin und wässriger Schwefelsäure hergestellt. Nach 30 Minuten Rühren wurde Bariumsulfat abgetrennt. Nach Verdunsten von Wasser wurden von den Verbindungen **45-48** gelbe Kristalle und von **49** orange Kristalle erhalten.

**50** wurde nach zwei Minuten Rühren abgetrennt, da in der Lösung Gasblasen geformt wurden. Nach Entfernung des Wassers im Ölpumpenvakuum verblieb ein gelbbraunes Pulver, das sich innerhalb einer Stunde zu einem braunen Feststoff zersetzte. Die Verbindungen **45-49** sind an Luft beständig.

## 4.4.2 Charakterisierung

	$\underline{\text{NH}}$ ( $^1\text{H-NMR}$ )	$^{14}\text{N-NMR}$	$\nu_{\text{asCN}_3}$ , $\nu_{\text{asN}_2\text{C}}$ , IR	$\nu_{\text{Azo}}$ , $\nu_{\text{C-NAzo}}$ , Raman	$T_{\text{Zers.}}$
45	7.05	-355	1392, 735	1485, 1384	204
46	7.69	-336	1385, 725	1483, 1379	165
47	6.69	-351	1396, 736	1470, 1374	148
48	6.91	-352	1390, 732	1471, 1378	138
49	-	-339	1376, 726	1482, 1377	202
50	-	-	1393, 735	1490, 1390 1472, 1368	-

**Tabelle 34:** Charakteristische analytische Daten der Ammoniumsalze von 5,5'-Azotetrazolat, chemische Verschiebungen in ppm, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  und Zersetzungspunkte in  $^{\circ}\text{C}$ .

Die Werte der Elementaranalyse, vor allem die Stickstoffwerte sind bei den Ammoniumsalzen zu niedrig. Dieses Problem tritt oft bei Verbindungen mit sehr hohen Stickstoffwerten ( $> 50\%$  N) auf und ist gerätetechnisch bedingt. [7]

Die IR-Spektren zeigen wie unter 4.2.2 besprochen eine asymmetrische  $\text{C-N}_3$  Streckschwingung bei  $1390\text{ cm}^{-1}$  und eine asymmetrische  $\text{C-N}_2$  Streckschwingung der Azogruppe bei  $735\text{ cm}^{-1}$ .

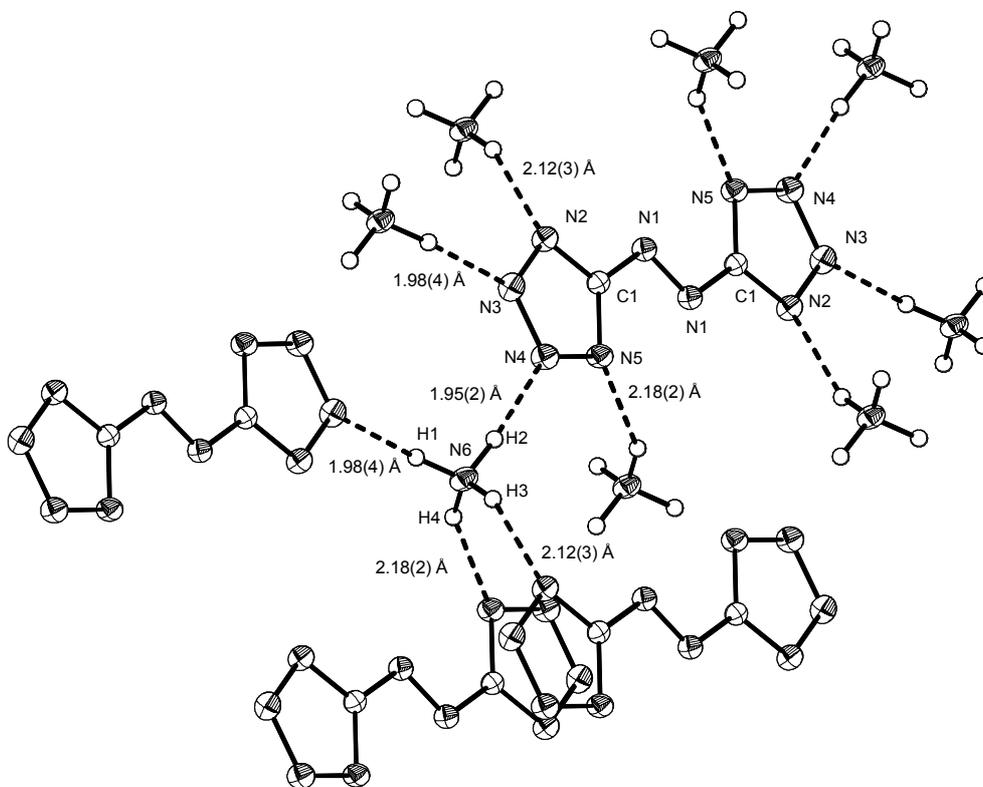
Die Schwingungen des 5,5'-Azotetrazolations in den Ramanspektren sind sehr intensiv, vor allem eine symmetrische  $\text{C-N}_{\text{Azo}}$  Streckschwingung bei  $1384\text{ cm}^{-1}$  und die N-N Streckschwingung der Azogruppe bei  $1480\text{ cm}^{-1}$ .

Hydroxylammonium-5,5'-azotetrazolat zeigt im Ramanspektrum in diesem Bereich jeweils zwei Schwingungen, eine Schwingung stammt von einem Zersetzungsprodukt.

Die-NMR Spektren wurden in  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$  gemessen. Nach mehreren Tagen waren die NMR Rohre aufgrund einer Gasentwicklung unter Druck. Der Grund ist die im sauren ablaufende Zersetzung von 5,5'-Azotetrazolat zu Tetrazolhydrazin. [111, 114, 115] Die Zersetzung fand in allen untersuchten Lösungsmitteln statt (z. B. DMF, DMSO, NMP, Alkohole, Wasser). Sie war in Wasser am langsamsten, in Alkoholen fand die Zersetzung je nach Verbindung innerhalb von 30 Minuten quantitativ statt. Durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen und schnelles Entfernen des Lösungsmittels kann die Zersetzung umgangen werden.

Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von **45-48** zeigen Singulets, die die Resonanzen aller NH Atome beinhalten, bei Werten zwischen  $\delta = 6.69$  (**47**) und  $\delta = 7.69$  (**48**). Die Resonanzen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Ammoniumkationen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren erscheinen bei ähnlichen Werten wie die Resonanzen der Ausgangsverbindungen. Die Azotetrazolatkohlenstoffatome von **45-49** werden in  $^{13}\text{C}$ -NMR bei  $\delta = 173$  gefunden. Die Signale der Aminstickstoffatome erscheinen im  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum bei Werten zwischen  $\delta = -336$  (**46**) und  $\delta = -355$  (**45**). Die Signale des 5,5'-Azotetrazolations wurden aus den unter 1.4.2 erwähnten Gründen im  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum nicht beobachtet.

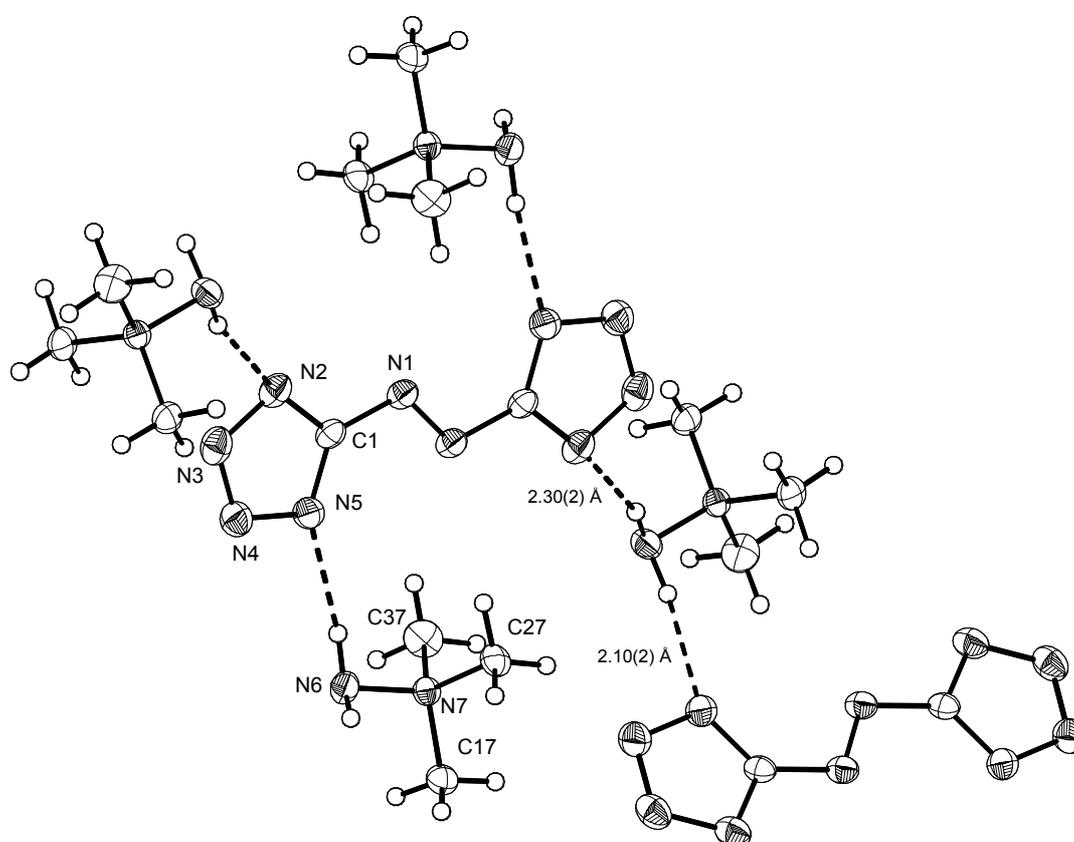
#### 4.4.3 Kristallstrukturen von **45** und **47**



**Abbildung 37:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammonium- und 5,5'-Azotetrazolationen in **45** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(6)-H(1) 0.99(2), N(6)-H(2) 0.99(2), N(6)-H(3) 0.88(3), N(6)-H(4) 0.88(3), N(1)-N(6)-H(2) 113(1), H(1)-N(6)-H(3) 107(2), H(2)-N(6)-H(3) 110(2), H(1)-N(6)-H(4) 113(2), H(2)-N(6)-H(4) 107(2), H(3)-N(6)-H(4) 107(2); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(6)-H(1)···N(3) 2.95(1) (169(1)), N(6)-H(2)···N(4) 2.93(1) (174(1)), N(6)-H(3)···N(2) 2.95(1) (157(1)), N(6)-H(4)···N(5) 2.98(1) (151(1)).

Die Kristallstrukturen von **45** und **47** zeigen starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammonium- und 5,5'-Azotetrazolationen. Die Bindungsparameter der 5,5'-Azotetrazolationen stimmen mit allen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sowie der berechneten Struktur (s. Anhang) überein. Die Azogruppe in Dihydroxyblei-5,5'-azotetrazolat hat mit 1.20(3) Å eine kürzere N-N Bindung. [128]

Die Ammoniumionen in **45** haben vier starke Wasserstoffbrückenbindungen zu vier verschiedenen 5,5'-Azotetrazolationen. Dabei werden alle vier Ringstickstoffatome des Azotetrazolations in Wasserstoffbrückenbindungen einbezogen. Die N-N Abstände sind mit Werten zwischen 2.93(1) und 2.98(1) Å ähnlich.



**Abbildung 38:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Dimethylammonium- und 5,5'-azotetrazolationen in **47** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(111)-C(31) 1.474(3), N(111)-C(31) 1.479(2), N(112)-C(32) 1.482(2), N(112)-C(42) 1.477(2); C(31)-N(111)-C(41) 113.1(1), H(11A)-N(111)-H(11B) 112.3(2), C(31)-N(111)-C(41) 113.4(1), H(11A)-N(111)-H(11B) 108(1); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N<sup>+</sup>H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(111)-H(11A)··N(21) 2.874(2) (154.5(1)), N(111)-H(11B)··N(3) 2.879(2) (165(2)), N(112)-H(12A)··N(2) 2.944(3) (164(2)), N(112)-H(12B)··N(31) 2.870(2) (159(2)).

**47** hat zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Bindungsparameter der unabhängigen Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig, die Bindungsparameter der beiden Dimethylammoniumionen stimmen mit Literaturwerten überein. [148] Nur die N(2/21) und N(3/31) Tetrazolringstickstoffatome sind Teil von Wasserstoffbrückenbindungen, die anderen Ringstickstoffatome bilden keine Wasserstoffbrückenbindungen. Die N-N Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen liegen zwischen 2.870(2) und 2.994(3) Å und sind somit etwas kürzer als in **45**. Der Grund ist wahrscheinlich die Delokalisierung der positiven Ladung auf weniger Wasserstoffbrückenbindungen.

#### 4.4.4 Explosive Eigenschaften

Die Ammoniumsalze **45-49** zeigten nur schwache Schlag- und Reibempfindlichkeit. Im Fallhammertest (5 kg, 50 cm) wurde bei allen Verbindungen keine Explosion beobachtet. [61] Sowohl beim Verreiben der Verbindungen in einem Mörser als auch mit einer elektrischen Entladung von 20 kV traten keine Explosionen auf. Die Schlagempfindlichkeit von **45** wurde zu 4.4 kg bei einer Höhe von 50 cm<sup>-1</sup> bestimmt, [130] **45** konnte aber mit dem oben beschriebenen Fallhammer nicht zur Explosion gebracht werden. Der Unterschied ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit verschiedener Arten von Verunreinigungen in der Literaturverbindung und in der hergestellten Verbindung zu suchen.

Die Verbindungen **45-49** schmolzen nicht, sie zersetzten sich ab einer charakteristischen Temperatur. Die Zersetzungstemperaturen nahmen mit steigender Anzahl an Methylgruppen ab. Dies deutet auf einen Zersetzungsmechanismus hin, dessen erster Schritt in der Protonierung von 5,5'-Azotetrazolat besteht. Die Kristallstrukturen von **45** und **47** deuten bereits kürzere Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindungen mit mehreren Methylgruppen an. Kürzere Wasserstoffbrückenbindungen bedeuten gleichzeitig eine sinkende Aktivierungsenergie für die Protonierung von Azotetrazol. Tetramethylammonium-5,5'-azotetrazolat **49** hat einen höheren Zersetzungspunkt, hier sind keine NH-Protonen vorhanden. Die Zersetzung verläuft daher nach einem anderen Mechanismus, der eine höhere Aktivierungsenergie erfordert und somit erst ab einer höheren Temperatur stattfindet. Die Anwesenheit von HN<sub>3</sub> in den Explosionsprodukten deutet darauf hin, dass die Zersetzung umgekehrt zur Bildung eines Tetrazolrings aus HN<sub>3</sub> und einer Cyanamidverbindung verläuft. Beim langsamen Erhitzen von **45-48** trat am Zersetzungspunkt eine Gasentwicklung ein. **45** und **49** verpufften beim langsamen Erhitzen. Bei schnellem Erhitzen, z. B. in der Bunsenbrennerflamme, explodierten **45-49**.

45	46	47	48	49
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>
NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	HN <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH		CH <sub>4</sub>

**Tabelle 35:** Nach molarer Häufigkeit geordnete Zersetzungsprodukte von **45-49**.

Das Hauptprodukt der Explosionen von **45-49** war Stickstoff. **45-47** bildeten etwas Wasserstoff. Die Bildung von Methan und Ammoniak wurde bei **45-49** beobachtet. Außerdem wurde das zu jedem Ammoniumsalz korrespondierende methylierte Amin in Spuren in den Explosionsprodukten nachgewiesen. **49** bildeten eine größere Menge Trimethylamin. Die Menge an methyliertem Amin stieg mit zunehmender Anzahl an Methylgruppen.

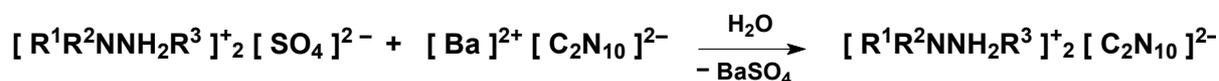
#### 4.5 Hydrazinium- und methylierte Hydraziniumsalze von 5,5'-Azotetrazolat

Die schnelle Zersetzung des N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Salzes von 5,5'-Azotetrazolat wurde bereits von Thiele berichtet. [111] Seither wurden in der Literatur keine Salze von 5,5'-Azotetrazolat mit Hydraziniumkationen erwähnt. Durch Verwendung des basischeren, einfach protonierten Hydraziniumions sollten stabile Salze erhalten werden. [147, 149] 5,5'-Azotetrazolatsalze von Hydrazin und einigen methylierten Hydrazinen wurden untersucht. Auf die Synthese der höhermethylierten Hydraziniumsalze wurde verzichtet, da die Untersuchungen der Hydraziniumazide in Kapitel 1 gezeigt haben, dass die Verbindungen mit zunehmender Anzahl an Methylgruppen immer schwächer explodieren und die Menge an Nebenprodukten während der Explosion zunimmt. [N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>[N<sub>4</sub>C-N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> wurde zum Vergleich charakterisiert.

##### 4.5.1 Synthese



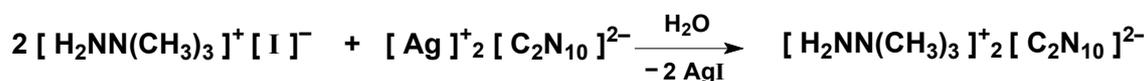
$[\text{N}_2\text{H}_6]^{2+}[\text{N}_4\text{C-N=N-CN}_4]^{2-}$  **51** wurde aus  $[\text{N}_2\text{H}_6]^{2+}[\text{SO}_4]^{2-}$  [39] und Barium-5,5'-azotetrazolat in Wasser erhalten. Die gelbe Lösung wurde nach fünf Minuten abgetrennt und Wasser sofort im Vakuum entfernt. Das verbleibende gelbe Pulver wurde sofort vermessen. Über Nacht zersetzte sich die gelbe Verbindung unter Gasentwicklung zu einem braunen Feststoff.



	<b>53</b>	<b>54</b>	<b>55</b>	<b>56</b>
R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sup>2</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	H
R <sup>3</sup>	H	H	H	CH <sub>3</sub>

**Tabelle 36:** Hydraziniumsalz und methylierte Hydraziniumsalze von 5,5'-Azotetrazolat.

Hydrazinium(+1)sulfat wurde aus Hydrazinium(+2)sulfat und Hydrazinhydrat, die methylierten Hydrazinium(+1)sulfate aus den freien Hydrazinen mit wässriger Schwefelsäure *in situ* hergestellt und mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Wasser 30 Minuten gerührt. Es entstanden gelbe Lösungen, die abfiltriert wurden. Die Reaktion von Hydrazinium(+1)sulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat ergab gelbe Nadeln von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrat **52**. Bei 100 °C konnte Wasser im Ölpumpenvakuum entfernt werden, es wurde Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat **53** erhalten. Die methylierten Hydrazinium-5,5'-azotetrazolate **54-56** wurden durch Entfernen von Wasser im Ölpumpenvakuum als gelbe Feststoffe erhalten. Sie bildeten keine Hydrate. Befanden sich **52-56** zu lange in Lösung, fand die bei den Ammoniumsalzen unter 4.4 erwähnte Zersetzung zu Tetrazolhydrazin statt.



Die Synthese von Bis-*N,N,N*-trimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat **57** erfolgte durch eintägiges Rühren einer Mischung von Silber-5,5'-azotetrazolat und *N,N,N*-Trimethylhydraziniumiodid in Wasser. Nach Abtrennung der orangen Lösung und Verdunstung des Wassers wurden orange Kristalle erhalten.

Die Wassermoleküle von **52** sollten durch Synthese mit verschiedenen Stickstoffbasen als Lösungsmittel ersetzt werden.

	$[\text{N}_2\text{H}_5]^+{}_2[\text{SO}_4]^{2-}$	$[\text{N}_2\text{H}_6]^{2+}[\text{SO}_4]^{2-}$	$[\text{NH}_3\text{OH}]^+{}_2[\text{SO}_4]^{2-}$	$[\text{NH}_4]^+{}_2[\text{SO}_4]^{2-}$
$\text{H}_2\text{O}$	<b>52</b>	<b>51</b>	<b>50</b>	<b>45</b>
$\text{NH}_3$	<b>45</b>	<b>45</b>	<b>45</b>	<b>45</b>
$\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$	<b>52</b>	–	–	–
$\text{N}_2\text{H}_4$	–	$[\text{N}_2\text{H}_5]^+{}_2[\text{C}_2\text{N}_{10}]^{2-} \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ <b>58</b>	<b>58</b>	<b>58</b>
$\text{NH}_3\text{CN}$	Zersetzung	–	Zersetzung	–
$\text{H}_2\text{O}_2$ 3 %	<b>52</b>	–	–	–

**Tabelle 37:** Versuche zur Koordination von Stickstoffbasen an 5,5'-Azotetrazolatsalze durch Synthese mit der Stickstoffbase als Lösungsmittel bzw. Auflösen eines 5,5'-Azotetrazolatsalzes in der Stickstoffbase als Lösungsmittel.

Die Reaktionen der in Tabelle aufgeführten Sulfate mit Barium-5,5'-azotetrazolat wurden in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Ammoniak, wässrige Ammoniaklösung, wasserfreies Hydrazin, Aminocyan, 3 % Wasserstoffperoxidlösung in Wasser) durchgeführt. Bei diesen Versuchen traten mehrere Probleme auf. Organische Lösungsmittel konnten aufgrund der bereits vorher erwähnten Zersetzung des Azotetrazolations nicht verwendet werden. Alle protischen Lösungsmittel können über Wasserstoffbrückenbindungen an 5,5'-Azotetrazolat gebunden werden. Daher konnte die Stickstoffbase, die im Kristall gebunden werden soll, nicht stöchiometrisch eingesetzt werden, sondern musste als Lösungsmittel verwendet werden. Bei den durchgeführten Reaktionen wurde die Protonierung des in großem Überschuss vorhandenen Lösungsmittels durch die eingesetzten Sulfate beobachtet. Es wurden jeweils die Salze des Lösungsmittels isoliert. Beim Versuch, Ammoniak zu **53** in wässriger Lösung stöchiometrisch zuzugeben, kristallisierte das Dihydrat **52**. Ein ähnlicher Versuch zur Bindung von Wasserstoffperoxid ergab das gleiche Ergebnis. Diammonium-5,5'-azotetrazolat (**45**) und Dihydroxylammonium-5,5'-azotetrazolat (**50**) konnten keine zusätzliche Base über Wasserstoffbrückenbindungen koordinieren. Versuche in Aminocyan (Smp. 38 °C) enden mit der Zersetzung des 5,5'-Azotetrazolations, die durch die Temperatur von 50 °C begünstigt wurde.

Die Reaktion von Barium-5,5'-azotetrazolat mit je einem halben Äquivalent Ammonium- und Hydrazinium(+1)sulfat führte zu einer Mischung von Kristallen von  $[\text{NH}_4]_2^+[\text{C}_2\text{N}_{10}]^{2-}$  **45** und  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+[\text{C}_2\text{N}_{10}]^{2-} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **52**.

Die Umsetzung von  $[\text{N}_2\text{H}_6]^{2+}[\text{SO}_4]^{2-}$  mit Barium-5,5'-azotetrazolat in wasserfreiem Hydrazin ergab eine gelbe Lösung. Nach Abtrennung der Lösung von festen Nebenprodukten und Entfernung des größten Teils des Hydrazins wurden bei 4 °C gelbe Kristalle von Hydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrazinat (**58**) erhalten.

Während **52-54**, **57** und **58** an Luft beständig sind, war bei **55** und **56** nach 6 Wochen eine Braunfärbung zu erkennen.

#### 4.5.2 Charakterisierung

	<b>NH</b> ( <sup>1</sup> H-NMR)	<sup>14</sup> N-NMR / <sup>15</sup> N-NMR	$\nu_{\text{asCN}_3}$ , $\nu_{\text{asN}_2\text{C}}$ , <b>IR</b>	$\nu_{\text{Azo}}$ , $\nu_{\text{C-NAzo}}$ , <b>Raman</b>	$T_{\text{Zers.}}$
<b>51</b>	8.70	-320	1404, 738	1485, 738	–
<b>52</b>	6.74	-333	1405, 736	1478, 1387	–
<b>53</b>	6.94	-335	1396, 736	1477, 1380	–
<b>54</b>	6.76	-359	1386, 726	1478, 1379	139
<b>55</b>	7.14	-354	1398, 737	1498, 1398	120
<b>56</b>	8.02	-359	1387, 734	1486, 1381	129
<b>58</b>	5.86	-329 / -331.7, -67.3, 13.3, 102.1	1396, 735	1478, 1374	–

**Tabelle 38:** Charakteristische analytische Daten der Hydraziniumsalze **51-58** von 5,5'-Azotetrazolat, chemische Verschiebungen in ppm, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  und Zersetzungstemperaturen in °C.

Aus dem unter 4.4 erwähnten Gründen sind auch bei **52-58** die Elementaranalysewerte zu niedrig.

Die IR-Spektren zeigen eine asymmetrische C-N<sub>3</sub> Streckschwingung bei 1390  $\text{cm}^{-1}$  und eine asymmetrisch C-N<sub>2</sub> Streckschwingung der Azogruppe bei 735  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Schwingungen des 5,5'-Azotetrazolations in den Ramanspektren sind sehr intensiv, vor allem eine symmetrische C-N<sub>Azo</sub> Streckschwingung bei 1384  $\text{cm}^{-1}$  und die N-N Streckschwingung der Azogruppe bei 1480  $\text{cm}^{-1}$ .

Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von **52-57** zeigen Singulets für alle NH Atome bei Werten zwischen  $\delta = 6.74$  (**52**) und  $\delta = 8.02$  (**56**). Die NH Resonanz des Hydrazinadduktes **58** liegt mit  $\delta = 5.86$  zwischen den Werten des Hydraziniumsalzes ( $\delta = 6.94$ ) und Hydrazin ( $\delta = 3.23$ ). Die Resonanzen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Hydraziniumkationen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren erscheinen bei ähnlichen Werten wie die der Ausgangsverbindungen. Die Azotetrazolatkohlenstoffatome von **51-58** erscheinen im  $^{13}\text{C}$ -NMR bei  $\delta = 173$ . Die Hydrazinstickstoffatome zeigen im  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum ein Signal bei Werten zwischen  $\delta = -303$  (**57**) und  $\delta = -359$  (**54**). Alle vier Hydrazinstickstoffatome von **58** ergeben im  $^{14}\text{N}$ -NMR ein Signal bei  $\delta = -329$ . Die Signale der Stickstoffatome des 5,5'-Azotetrazolations von **51-58** sind im  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum nicht zu sehen. Das abgebildete  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum von **58** zeigt die typischen Signalbreiten, die bei den Salzen **51-58** beobachtet werden. Im  $^{15}\text{N}$ -NMR Spektrum von **58** ergeben alle vier Hydrazinstickstoffatome ein Signal bei  $\delta = -331.7$ . Die Stickstoffatome der Azogruppe haben ein Signal bei  $\delta = -102.1$ . Die Signale der Ringstickstoffatome werden bei  $\delta = 13.3$  ( $\text{CN}_\beta$ ) und  $\delta = -67.3$  ( $\text{CN}_\alpha$ ) gefunden.

Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Spektren aller Azotetrazolatsalze werden im folgenden die Spektren von **58** abgebildet.

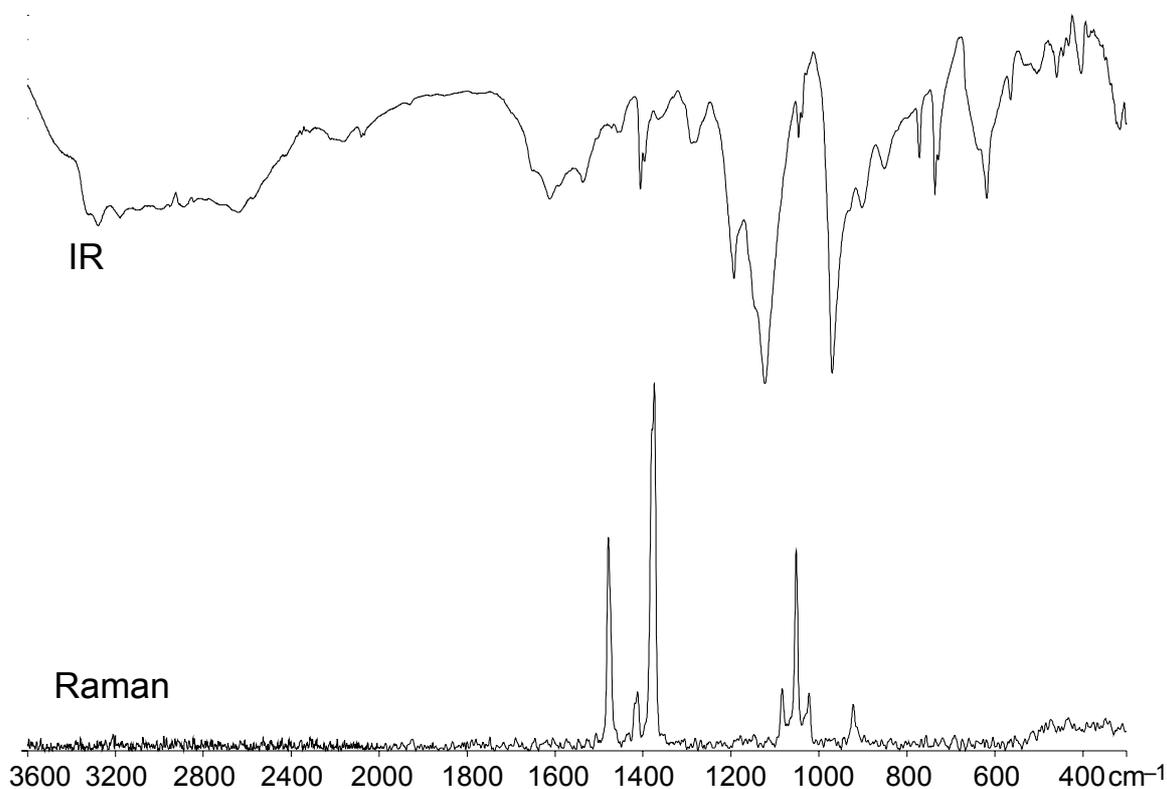


Abbildung 39: Schwingungsspektren von Hydrazinium-5,5'-azotetrazolat-hydrazinat (**58**).

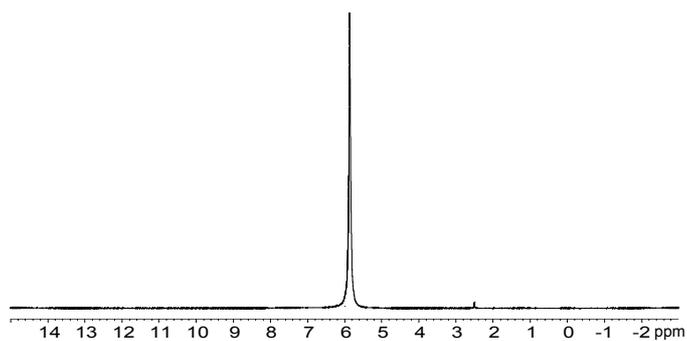


Abbildung 40:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Hydrazinium-5,5'-azotetrazolat-hydrazinat (**58**).

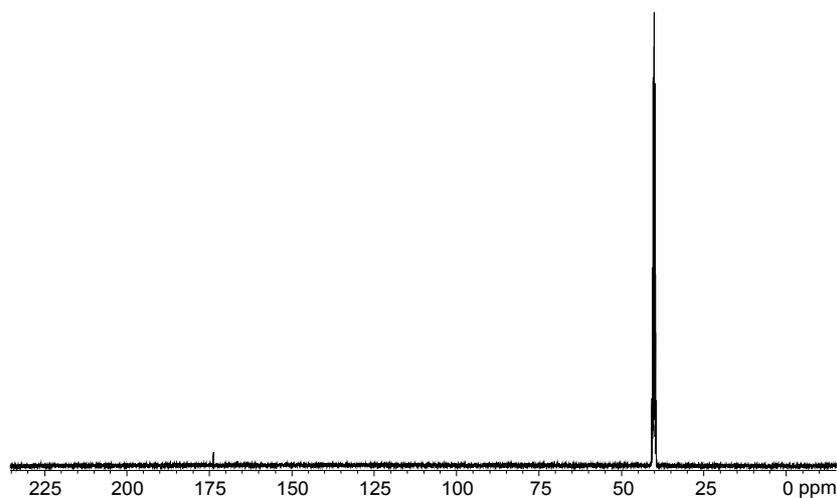


Abbildung 41:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von Hydrazinium-5,5'-azotetrazolat-hydrazinat (**58**).

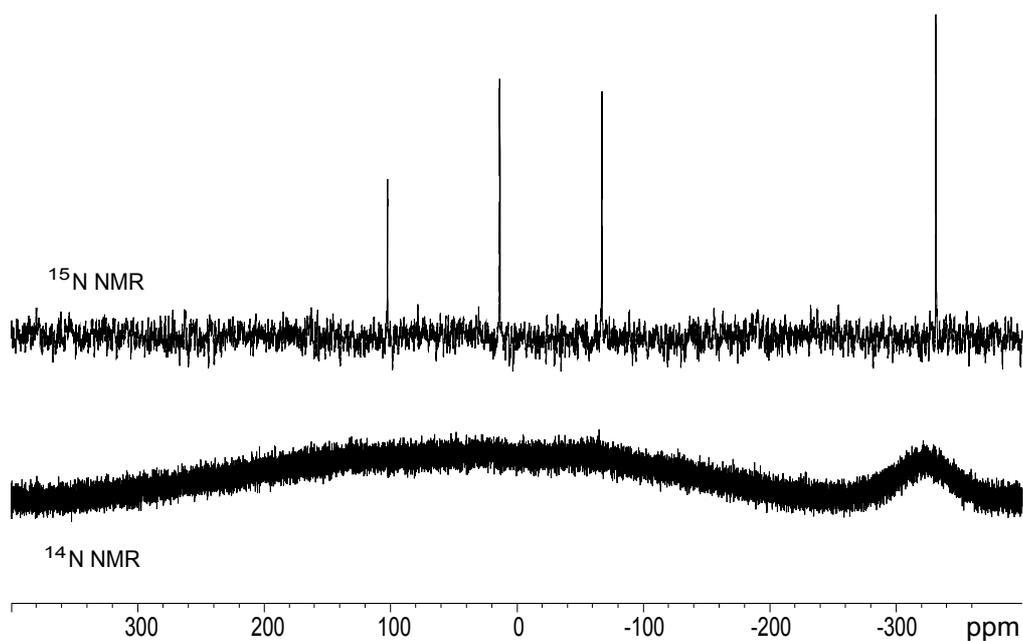
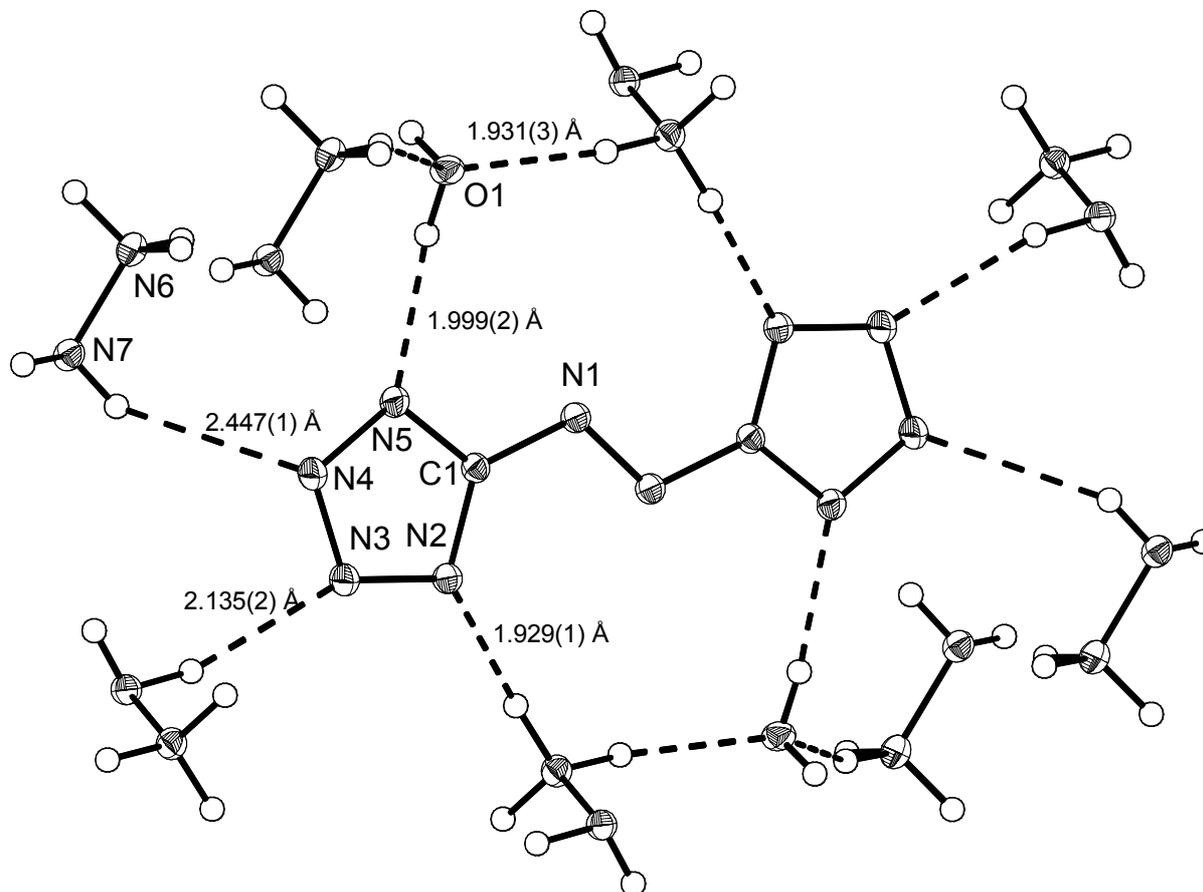


Abbildung 42:  $^{14/15}\text{N}$ -NMR Spektren von Hydrazinium-5,5'-azotetrazolat-hydrazinat (**58**).

### 4.5.3 Kristallstrukturen von 52, 57 und 58

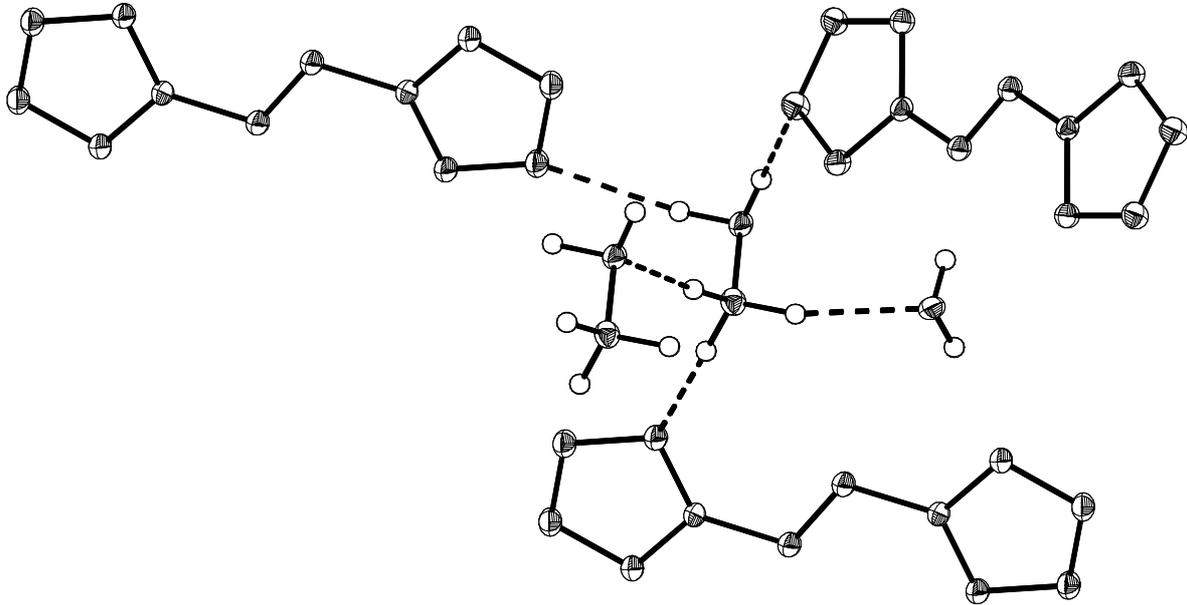
Die Bindungsparameter der 5,5'-Azotetrazolationen von **52**, **57** und **58** stimmen mit allen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sowie der berechneten Struktur (s. Anhang) überein.



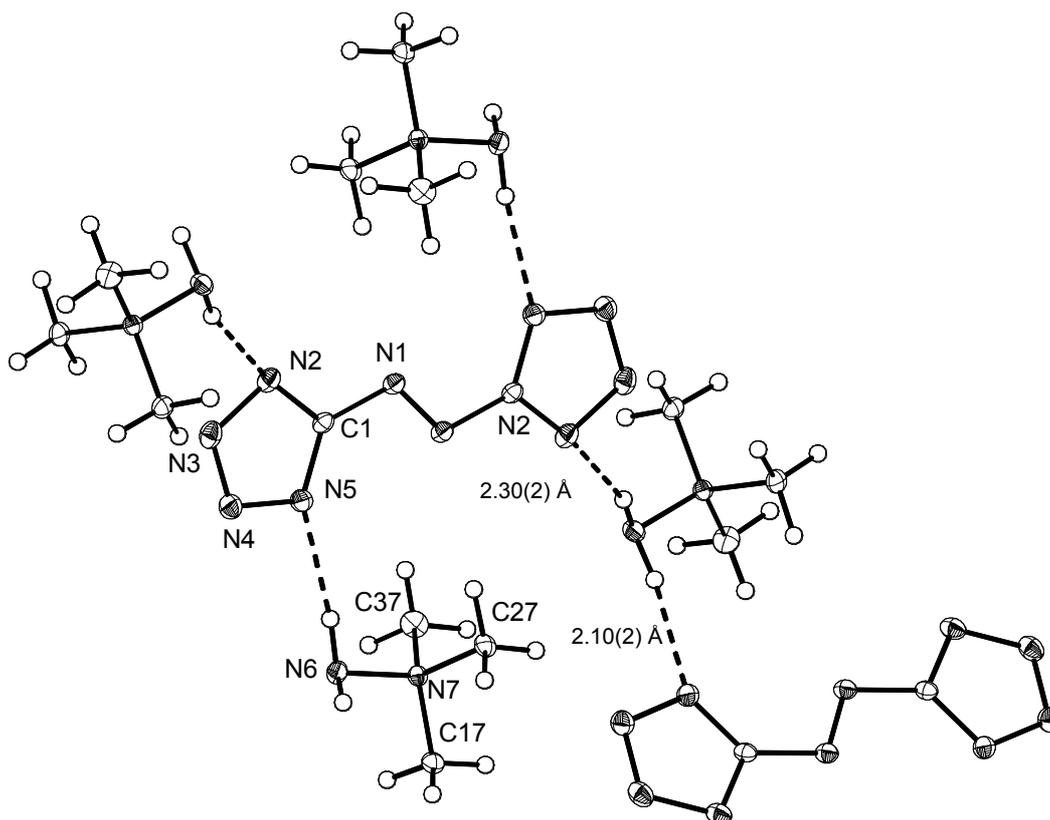
**Abbildung 43:** Wasserstoffbrückenbindungen der Hydraziniumiumionen in **52** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); Bindungslänge [Å] des Hydraziniumions: N(6)-N(7) 1.453(3); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N und O-N Abstände [Å] (NHN / OHN Winkel [°]), N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: O(1)-H(11)··N(5) 2.807(3)(169(4)), N(6)-H(63)··O(1) 2.838(3)(159(3)), N(6)-H(61)··N(7) 2.869(4)(175(3)), N(6)-H(62)··N(2) 2.866(3)(169(3)), N(7)-H(71)··N(3) 3.012(3)(154(4)), N(7)-H(72)··N(4) 3.178(3)(149(3)).

Die Bindungsparameter des Hydraziniumions stimmen mit Literaturdaten überein. [150] Jedes Hydraziniumion in **52** bildet drei Wasserstoffbrückenbindungen zu Ringstickstoffatomen von drei Azotetrazolatmolekülen, eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem weiteren Hydraziniummolekül sowie eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Wassermolekül. Die O-N Abstände der Hydrazinium-Wasser Wasserstoffbrücken (2.807(3) und 2.838(3) Å) sind mit den O-N Abständen in 5-Dinitromethyltetrazoldihydrazin-hydrat (2.86 Å) [151] und den kürzesten O-N Abständen in Hydrazinhydrat (2.79 Å) [152]

vergleichbar. Wasserstoffbrückenbindungen der  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe sind kürzer als Wasserstoffbrückenbindungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Hydrazins. Nur die Ringstickstoffatome von **52** sind an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Drei Ringstickstoffatome sind über Wasserstoffbrückenbindungen an Hydraziniumionen gebunden, das vierte an Wasser.

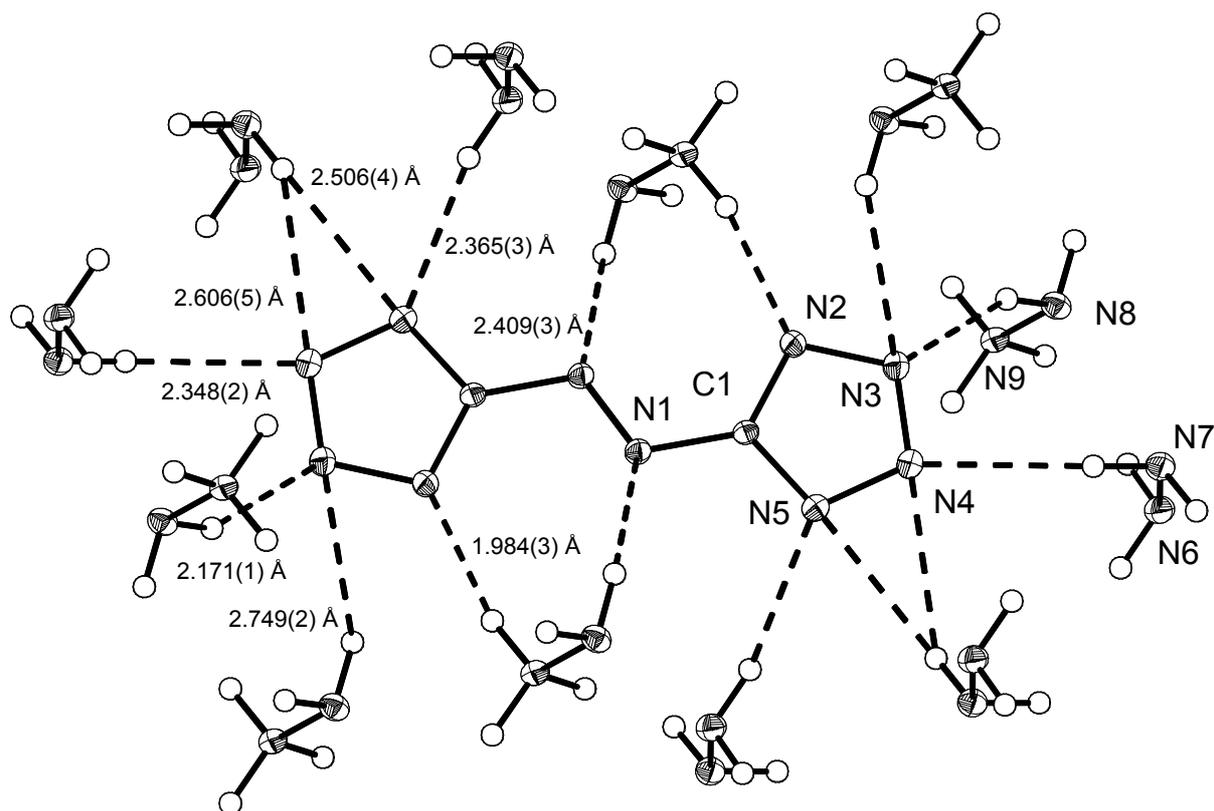


**Abbildung 44:** Wasserstoffbrückenbindungen der Hydraziniumionen in **52** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit).



**Abbildung 45:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen *N,N,N*-Trimethylhydrazinium- und 5,5'-Azotetrazolationen in **57** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(6)-N(7) 1.450(1), N(7)-C(17) 1.487(2), N(7)-C(27) 1.495(2), N(7)-C(37) 1.488(2); N(6)-N(7)-C(17) 107.16(9), N(6)-N(7)-C(27) 112.82(9), N(6)-N(7)-C(37) 107.4(1), H(6A)-N(6)-H(6B) 108.4; Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(6)-H(6A)···N(2) 3.232(6) (166(1)), N(6)-H(6B)···N(5) 2.989(2) (171(1)).

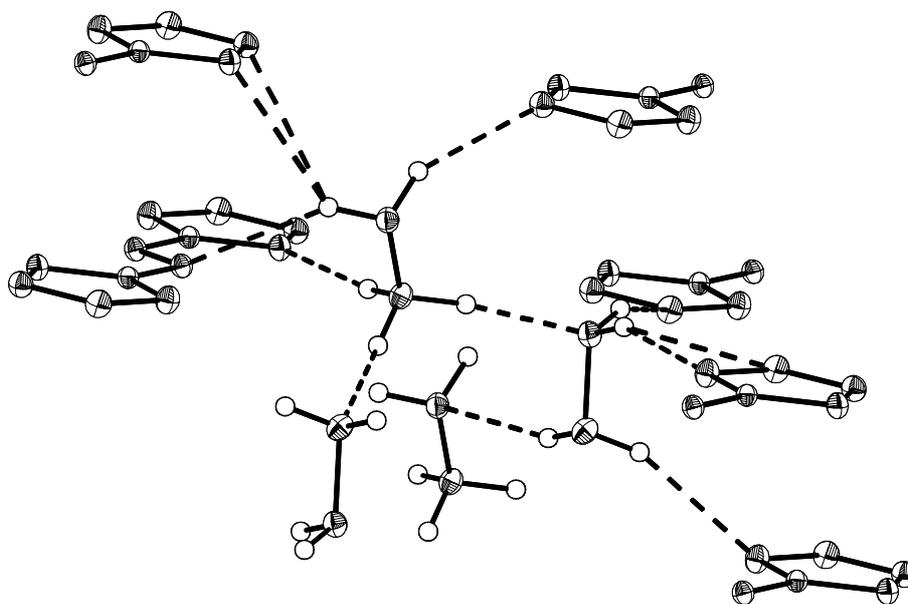
Die Kristalle von **57** waren Zwillinge, die Daten für einen Einkristall wurden durch Integration mit dem TWIN-Paket (Stoe IPDS Software) erhalten. Die *N,N,N*-Trimethylhydraziniumionen bilden zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den N(2) und N(5) Ringstickstoffatomen von 5,5'-Azotetrazolationen. Die N-N Abstände haben mit 3.232(6) und 2.989(2) Å ähnliche Werte wie die Wasserstoffbrückenbindungen zu der NH<sub>2</sub> Gruppe von **52** (3.012(3) und 3.178(3) Å).



**Abbildung 46:** Wasserstoffbrückenbindungen zu den 5,5'-Azotetrazolationen in **58** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); Bindungslängen [Å] des Hydraziniumions und des Hydrazinmoleküls: N(6)-N(7) 1.443(2), N(8)-N(9) 1.450(2); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(6)-H(61)··N(8) 3.153(3)(160(2)), N(6)-H(62)··N(5) 3.212(3)(158(2)), N(7)-H(71)··N(4) 3.176(3)(151(2)), N(7)-H(72)··N(4) 3.375(3)(146(2)), N(7)-H(72)··N(5) 3.335(3)(157(2)), N(8)-H(81)··N(3) 3.031(3)(151(2)), N(8)-H(82)··N(1) 3.175(2)(145(2)), N(9)-H(91)··N(6) 3.390(3)(140(2)), N(9)-H(91)··N(7) 2.839(3)(167(2)), N(9)-H(92)··N(2) 2.879(3)(164(2)), N(9)-H(93)··N(6) 2.815(3)(164(2)).

Wie bei allen bisher diskutierten Strukturen bilden auch bei **58** alle NH Wasserstoffatome Wasserstoffbrückenbindungen aus. Einige Wasserstoffatome bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Stickstoffatomen. Es resultiert ein komplexes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Verbindungen sind die Stickstoffatome der Azogruppe bei **58** auch an Wasserstoffbrückenbindungen zu der NH<sub>2</sub>-Gruppe von Hydraziniumionen beteiligt. Die NH<sub>3</sub>-Gruppen dieser Hydraziniumionen sind Teil von Wasserstoffbrückenbindungen zu dem N(2) Ringstickstoffatom. Das N(3) Ringstickstoffatom bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen zur NH<sub>2</sub>-Gruppe eines Hydraziniumions. N(4) und N(5) bilden beide Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Hydrazinmolekül mit gleichen N-N Abständen (3.375(3) und 3.335(3) Å). Die

Hydraziniumionen haben zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu Hydrazinmolekülen mit N-N Abständen von 2.839(3) und 3.153(3) Å. Die Hydrazinium-Hydrazin N-N Abstände sind aufgrund der positiven Ladung kürzer als die N-N Abstände in Hydrazin (kürzester N-N Abstand 3.19 Å), [60] lassen sich aber gut mit den ähnlichen  $\text{N}_2\text{H}_5\text{-N}_2\text{H}_4$  Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^- \cdot 1.33 \text{ N}_2\text{H}_4$  vergleichen, dessen N-N Abstände ungefähr 3 Å betragen. [153] Die Hydrazinium-Hydrazin Wasserstoffbrückenbindungen in Hydraziniumazid-hydrazinat **2** sind mit 2.747(2) und 2.875(2) Å deutlich kürzer.



**Abbildung 47:** Wasserstoffbrückenbindungen der Hydraziniumiumionen in **58** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit), Teile der 5,5'-Azotetrazolationen aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

#### 4.5.4 Explosive Eigenschaften

Die Hydraziniumsalze **52-58** zeigten nur schwache Schlag- und Reibempfindlichkeit. Im Fallhammertest wurde bei allen Verbindungen keine Explosion beobachtet (5 kg, 50 cm). [61] Sowohl beim Verreiben der Verbindungen in einem Mörser als auch mit einer elektrischen Entladung von 20 kV traten keine Explosionen auf. Die Verbindungen **54-57** schmolzen nicht, sie zersetzten sich beim langsamen Erhitzen ab einer charakteristischen Temperatur. Die Zersetzungstemperaturen der methylierten Verbindungen nahmen mit steigender Anzahl an Methylgruppen, wie bei den Ammoniumverbindungen in 4.4.4 beschrieben, ab. Die Protonierung des 5,5'-Azotetrazolations ist auch hier der erste Schritt der Zersetzung. **51** zersetzte sich bereits bei Raumtemperatur. Die permethylierte Verbindung **57** verpuffte beim

langsamen Erhitzen, **54-56** zersetzten sich unter kräftiger Gasentwicklung. Bei schnellem Erhitzen, z.B. in der Bunsenbrennerflamme, explodierten **51-57**.

52	53	54	55	56	57	58
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>
CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
H <sub>2</sub> O		CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	(CH <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	

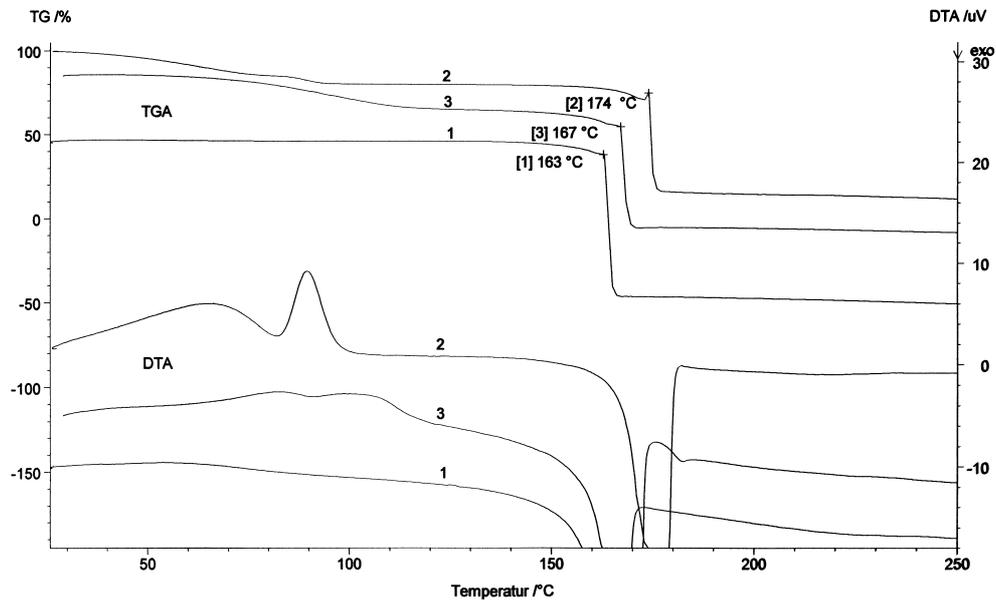
**Tabelle 39:** Nach molarer Häufigkeit geordnete Explosionsprodukte von **52-57**.

Das Hauptprodukt der Zersetzung der Explosion der Hydraziniumsalze **52-57** war Stickstoff. **52-56** bildeten auch größere Mengen Wasserstoff. Erwartungsgemäß wurde in den Explosionsprodukten von **52** und **53** am meisten Wasserstoff gefunden und in den Explosionsprodukten der dimethylierten Verbindungen **55** und **56** prozentual am wenigsten. *N,N,N*-Trimethylhydraziniumazid **57** produzierte mehr Ammoniak und Methan als Wasserstoff. Wie die Ammoniumsalze **45-49** bildeten auch die Hydraziniumsalze **52-58** Methan. Die aus den Hydrazinen durch Substitution einer NH<sub>2</sub>-Gruppe durch Wasserstoff hervorgehenden freien Amine wurden während der Explosion, wie bereits bei den methylierten Hydraziniumaziden **3-10** beobachtet, gebildet. Entsprechend den methylierten Hydraziniumaziden stieg der Anteil an methylierten Aminen, die aus unvollständiger Zersetzung hervorgehen, mit steigender Anzahl an Methylgruppen. Das Hydrazinaddukt **58** bildete im Vergleich zum Hydraziniumsalz **53** und seinem Dihydrat **52** wesentlich mehr Ammoniak. Die größere Menge Ammoniak bei der Zersetzung wurde auch bei Hydraziniumazid (**1**) und seinem Hydrazinaddukt **2** beobachtet.

#### 4.5.5 Thermische Analyse von **52**, **53** und **58**

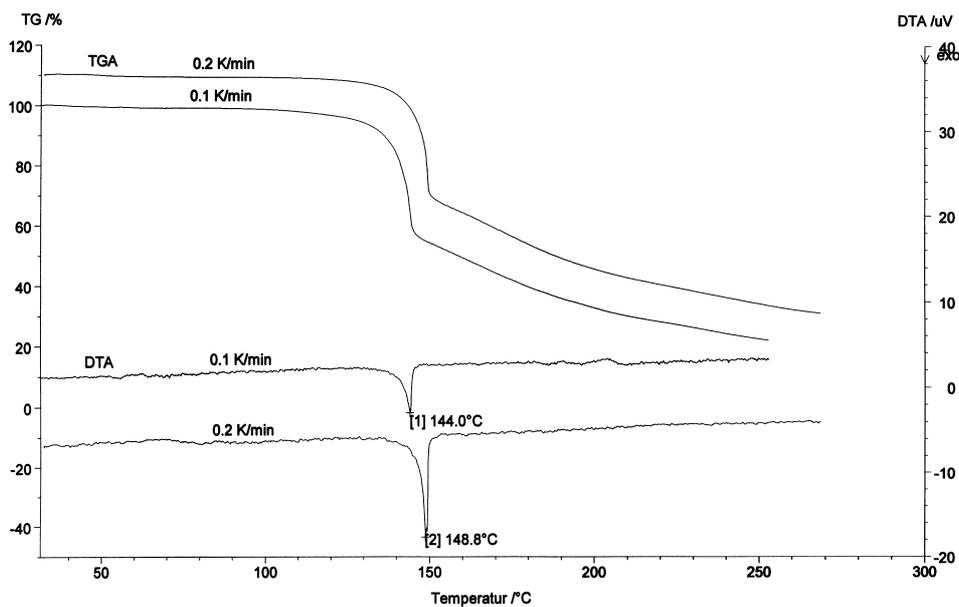
Der erste Massenverlust von Wasser in **52** und Hydrazin in **58** wurde bei ungefähr 120 °C festgestellt, gefolgt von einer Explosion zwischen 163 °C und 174 °C (Abbildung 48). Die dynamischen Explosionstemperaturen hängen von mehreren Faktoren ab (vor allem Heizrate und Probenmenge), sind aber auf jeden Fall weit über den Temperaturen, die zu einer sicheren Lagerung großer Mengen eines Explosivstoffs angewandt werden. Der Wassergehalt von **52** entsprach zwei Mol, allerdings zeigten nur 0.8 Mol das typische Verhalten von Hydraten

(DTA Peak und ein DTA Schritt zwischen 80 und 100 °C). Das Dihydrazinat **58** zeigt die typische Abtrennung von zwei Mol Hydrazin als kleines DTA-Minimum bei 90 °C.



**Abbildung 48:** DTA/TG von **52**, **53** und **58**, Heizrate 5K/min; zur besseren Identifikation in Abbildungen mit mehreren Messungen sind die Kurven entlang der y-Achse verschoben.

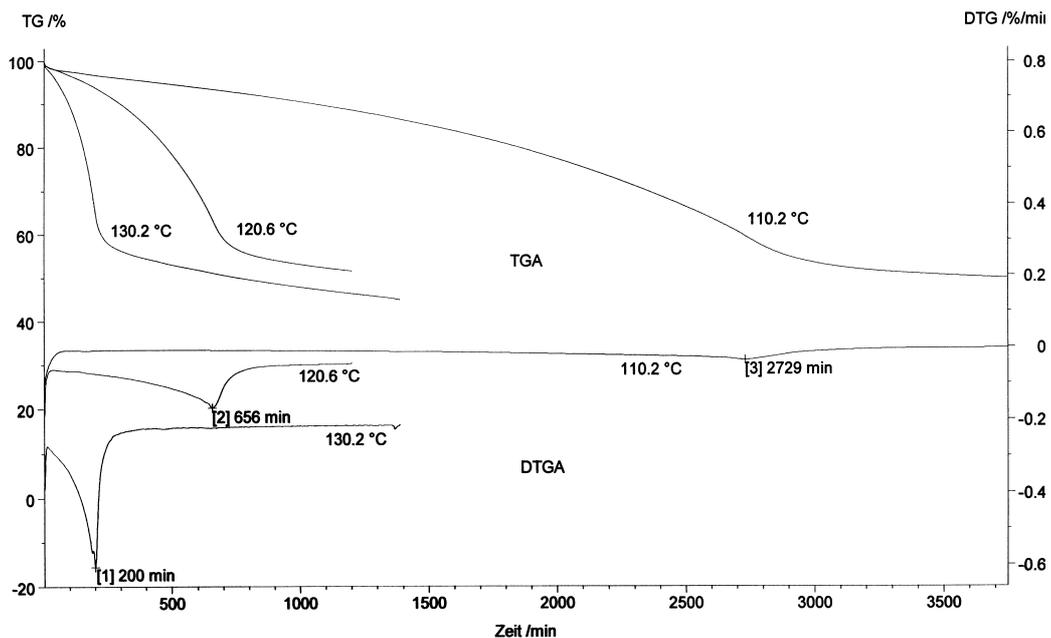
Um Explosionen zu verhindern, mussten Heizraten unter 0.5 K/min verwendet werden. Das spricht für eine gute Zündfähigkeit im Vergleich zu Explosivstoffen auf Nitrocellulosebasis oder CL-20. Abbildung 49 zeigt den ersten Reaktionsschritt von **53** mit ungefähr 43 % Massenverlust der stark exothermen Reaktion (ungefähr 1450 J/g).



**Abbildung 49:** DTA/TGA von **53**, Heizraten zwischen 0.1 und 0.2 K/min.

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik des ersten Schritts der Zersetzung wurden drei isotherme TGA Messungen mit größeren Probenmengen (ca. 34 mg) durchgeführt. Dabei wurde der Aluminiumtiegel leicht mit einem Deckel verschlossen, um bessere Bedingungen für eine Gasphasenautokatalyse zu erreichen. (Abbildung 50)

Wie bei Explosivstoffen erwartet, ist die Zersetzung leicht autokatalytisch mit maximalen Umsatzraten am Ende der Reaktion (Wendepunkte der TGA Kurven bzw. Spitzen der Peaks in den abgeleiteten DTGA Kurven).



**Abbildung 50:** Isothermale TGA von 53.

Bis zu einem Gewichtsverlust von 40 % kann die Zersetzung gut als eine Reaktion nullter Ordnung mit Autokatalyse beschrieben werden (optimale Werte der Parameter in Klammer, s. Abbildung 51)

$$M = \frac{M_e (e^{a t A \cdot e^{-E/RT}} - 1)}{a}$$

$M$  = Gewichtsverlust [%];  $M_e$  = Gewichtsverlust nach beendeter Reaktion [%] (= 45.53);  
 $t$  = Reaktionszeit [s];  $T$  = Reaktionstemperatur [K],  $a$  = Beschleunigungsfactor (= 5.908),  
 $E$  = Aktivierungsenergie [kJ/mol] (= 169.29),  $A$  = Frequenzfaktor [ $s^{-1}$ ] (=  $2.1028 \cdot 10^{17}$ );  
 $R$  = Gaskonstante (= 0.0083143 kJ/(mol·K)).

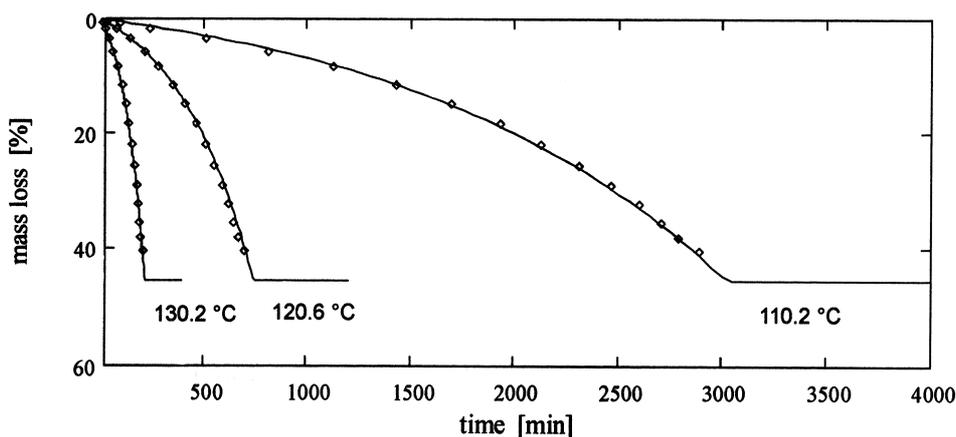


Abbildung 51: Zersetzung von **53** (— berechnet,  $\diamond\diamond\diamond$  gemessen).

Wird ein Massenverlust von 1 % als unbedenklich für die meisten Anwendungen angenommen, kann der Lagerzeitraum (Zeit, in der dieser Massenverlust eintritt) für verschiedene Lagertemperaturen berechnet werden.

Lagertemperatur [°C]	Lagerzeitraum
71	56 Tage
60	1.1 Jahre
50	7.2 Jahre
48	10 Jahre
40	54 Jahre

Tabelle 40: Berechnung des Lagerzeitraums.

Die Ergebnisse sagen eine ausreichende Stabilität voraus, um die härtesten Tests für militärische Munition (71 °C für 30 Tage) sowie die üblicherweise verlangte Lagerzeit von 10 Jahren zu überstehen, unter anderem auch, da die üblichen Lagertemperaturen deutlich unter 48 °C liegen.

#### 4.5.5 Thermodynamische Aspekte

Zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie von Hydrazinium-5,5'-azotetrazolat **53** wird die Gitterenergie ( $U_L$ ) [154, 155] und die entsprechende Gitterenthalpie ( $\Delta H_L$ ) von **53** für folgenden Vorgang berechnet:



Die erst kürzlich von Jenkins et al. [156] gefundene Beziehung erlaubt, die Gitterenergie von 1:1, 1:2 und 2:1 Salzen einfach zu bestimmen. Das experimentell bestimmte molekulare Volumen ( $V_M = 334.5 \text{ \AA}^3 = 0.3345 \text{ nm}^3$ ) wird zusammen mit den in der Publikation für 2:1 Salze vorgeschlagen, [155] empirischen  $\alpha$  (163.3 kJ/mol) und  $\beta$  (-29.8 kJ/mol) Werten benützt.

$$U_L = |z_+| \cdot |z_-| \cdot \nu \left[ \frac{\alpha}{V_M^{-0.33}} + \beta \right]$$

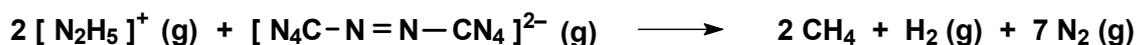
$|z_+|$  und  $|z_-|$  sind die Ladungen der Kat- und Anionen,  $\nu$  ist die Anzahl der Ionen pro Molekül

Auf diese Weise wird eine Gitterenergie  $U_L(\mathbf{53}) = 1250 \text{ kJ/mol}$  (299 kcal/mol) erhalten. Mit Hilfe der generellen Beziehung für  $M_pX_q$  Salze kann die Gitterenergie  $U_L$  zur Gitterenthalpie  $\Delta H_L$  konvertiert werden:

$$U_L(M_pX_q) = \Delta H_L(M_pX_q) - \{p [(n_M/2) - 2] + q [(n_X/2) - 2]\}$$

Werte von  $n_M$  und  $n_X$ : 3 bei monoatomaren Ionen, 5 bei linearen, polyatomaren Ionen und 6 bei nichtlinearen, polyatomaren Ionen wie in diesem Fall. [157] Die Gleichung geht davon aus, dass die Schwingungsfreiheitsgrade des Kristalls und der gasförmigen Ionen gleich stark angeregt sind. Die Korrekturen für Rotationsfreiheitsgrade der gasförmigen Ionen werden gleichzeitig angewandt. Es wird eine Gitterenthalpie von  $\Delta H_L(\mathbf{53}) = 1257 \text{ kJ/mol}$  (301 kcal/mol) erhalten.

Im nächsten Schritt werden die Gesamtenergien aller in der nächsten Gleichung beteiligten Verbindungen auf den ab-initio Niveaus HF/6-31G(d,p) und MP2(Full)/6-311G(d,p) berechnet (Tabelle 41).



Aus diesen Daten kann die Energie der Reaktion berechnet werden, die nach Nullpunktsschwingungsenergiekorrektur ( $\Delta zpe^{\text{MP2}} = -169 \text{ kJ/mol} = -40.4 \text{ kcal/mol}$ ) [192] und Korrekturen für den translatorischen ( $\Delta U^{\text{tr}} = 21/2 RT$ ), rotatorischen Term ( $\Delta U^{\text{rot}} = 13/2 RT$ ) und Arbeitsterm ( $p\Delta V = 7 RT$ ) zur Reaktionsenthalpie ( $\Delta H^\circ(298 \text{ K})$ , s. Tabelle 41) konvertiert wird. Es wird eine Reaktionsenthalpie  $\Delta H^{\circ\text{MP2}} = -2506 \text{ kJ/mol}$  (-599 kcal/mol) erhalten.

Verbindung	Symmetrie	Zustand	HF/6-31G(d,p): MP2(FULL)/6-311+G(d,p):	
			$-E$ (a.u.), $zpe$ (kcal/mol)	$-E$ (a.u.), $zpe$ (kcal/mol)
H <sub>2</sub>	$D_{\infty h}$	$^1\Sigma_g$	1.131334 6.6	1.160272 6.5
N <sub>2</sub>	$D_{\infty h}$	$^1\Sigma_g$	108.943950 3.9	109.338888 3.1
CH <sub>4</sub>	$T_d$	$^1A_1$	40.201705 29.8	40.398367 28.6
[N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	$C_s$	$^1A_1$	111.536342 46.0	111.973657 43.4
[N <sub>4</sub> C-N=N-CN <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	$C_{2h}$	$^1A_g$	620.023105 41.2	622.438648 39.0

**Tabelle 41:** Berechnete Energien der an der Zersetzung von [N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[C<sub>2</sub>N<sub>10</sub>] beteiligten Moleküle.

Die Standardbildungsenthalpie von Methan wird der Literatur entnommen ( $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = 74.9 \text{ kJ/mol} = -17.9 \text{ kcal/mol}$ ) [158]. Daraus lässt sich die Standardbildungsenthalpie von **53** als Feststoff zu  $\Delta H_f^\circ(\mathbf{53}, \text{s}) = +1105 \text{ kJ/mol} = 264 \text{ kcal/mol}$  berechnen. Mit der molaren Masse von  $M(\mathbf{53}) = 230.2 \text{ g/mol}$  ergibt sich eine Standardbildungsenthalpie von  $\Delta H_f^\circ(\mathbf{53}, \text{s}) = 4800 \text{ kJ/kg} = 1147 \text{ kcal/kg}$ . Dieser Wert liegt höher als der Wert von 1,1'-Dimethyl-5,5'-azotetrazol (189 kcal/mol) [117, 119] sowie 3,3'-Azo-bis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) (206 kcal/mol). [7]

Zur Abschätzung des zu erwartenden Detonationsdrucks ( $p$ ) und der Detonationsgeschwindigkeit  $v$  werden die semiempirischen Gleichungen von Kamlet und Jacobs benutzt. [159]

$$p \text{ [kbar]} = K \cdot \rho^2 \cdot \varphi$$

$K = 15.58$ ;  $\rho$  = Dichte in  $\text{g/cm}^3$ ;  $\varphi = N \cdot M^{0.5} \cdot Q^{0.5}$ ;  $N$  = mol Gas pro g Explosivstoff;  $M$  = g Gas pro Mol Gas;  $Q$  = Detonationswärme.

$$v \text{ [mm/}\mu\text{s]} = A \cdot \varphi \cdot (1 + B)$$

$A = 1.01$ ,  $B = 1.30$ .

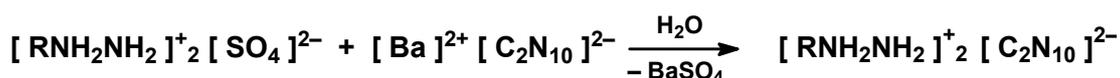
Es ergibt sich für **53** ein Detonationsdruck von 247 kbar und eine Detonationsgeschwindigkeit von 6330 m/s.

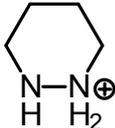
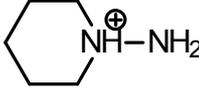
#### 4.6 Salze von 5,5'-Azotetrazolat mit anderen Hydrazinderivaten

Einige der in Kapitel 1 verwendeten organylsubstituierten Hydrazine wurden zur Synthese von Hydraziniumsalzen von 5,5'-Azotetrazolat eingesetzt. Es wurde überprüft, ob die 5,5'-Azotetrazolate die gleichen Eigenschaftsänderungen zeigen wie die Azide. Als Vergleichsverbindungen wurden die sehr gut untersuchten Verbindungen Guanidinium-5,5'-azotetrazolat und Triaminoguanidinium-5,5'-azotetrazolat hergestellt.

##### 4.6.1 Synthese

Die Synthese der Salze erfolgte analog der vorher synthetisierten Substanzen mit den Sulfaten der Hydrazinderivate und Barium-5,5'-azotetrazolat in Wasser. [160]

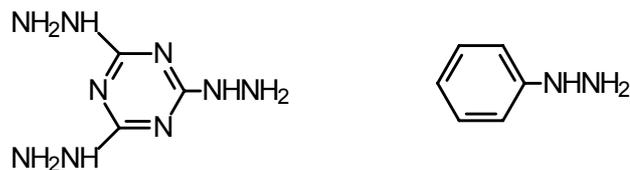


<b>59</b>	<b>60</b>	<b>61</b>	<b>62</b>
$[\text{EtNH}_2\text{NH}_2]^+$	$[\text{tBuNH}_2\text{NH}_2]^+$		
<b>63</b>	<b>64</b>	<b>65</b>	
$[\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{NH}_2]^+$	$[\text{NH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{NH}_2]^+$	$[\text{NH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{NH}_2]^{2+}$	
<b>66</b>	<b>67</b>	<b>68</b>	
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$	$[\text{C}(\text{NH}_2)(\text{NHNH}_2)(\text{N}(\text{CH}_3)_2)]^+$	$[\text{C}(\text{NHNH}_2)_3]^+$	

**Tabelle 42:** Kationen verschiedener Salze von 5,5'-Azotetrazolat mit Hydrazinderivaten.

Alle Verbindungen bildeten gelbe Lösungen, die von festen Nebenprodukten abfiltriert wurden. **59-62, 65** sowie die Guanidiniumverbindungen **66,67** und **68** bildeten nach Entfernung von Wasser im Vakuum gelbe Pulver, die aus Wasser umkristallisiert wurden. **63** und **64** waren nach Entfernung von Wasser sehr viskose Öle, die nach einem Tag im Ölpumpenvakuum fest wurden. Während **59, 60** und **66-68** an Luft beständig sind, zersetzte

sich **63** innerhalb einer Woche vollständig, **64** innerhalb von zwei bis drei Wochen und **61**, **62** und **65** im Verlauf von zwei Monaten.



**Abbildung 52:** Hydrazine, deren Umsetzungen nicht erfolgreich waren.

Die Umsetzung von Trihydrazinotriazin mit Schwefelsäure und Barium-5,5'-azotetrazolat ergab nach 3 Stunden Rühren eine farblose Reaktionsmischung. 5,5'-Azotetrazolat war vollkommen zersetzt, daher wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet. Bei der Reaktion von Phenylhydraziniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat wurde eine gelbe Lösung erhalten. Beim Entfernen von Wasser färbte sich die Lösung durch Zersetzung braun. Beide Hydraziniumkationen sind zu sauer für das 5,5'-Azotetrazolat.

#### 4.6.2 Charakterisierung

	$\underline{\text{NH}}$ ( $^1\text{H-NMR}$ )	$^{14}\text{N-NMR}$	$\nu_{\text{asCN}_3}$ , $\nu_{\text{asN}_2\text{C}}$ , IR	$\nu_{\text{Azo}}$ , $\nu_{\text{C-Nazo}}$ , Raman	$T_{\text{Zers.}}$
<b>59</b>	7.11	–	1398, 731	1487, 1386	139
<b>60</b>	6.92	–305	1381, 737	1487, 1382	194
<b>61</b>	5.52	–	1400, 730	1479, 1382	172
<b>62</b>	8.02	–	1402, 736	1483, 1388	142
<b>63</b>	6.65	–359	1392, 729	1479, 1392	104
<b>64</b>	6.88	–357	1393, 725	1468, 1372	143
<b>65</b>	6.88	–357	1396, 736	1481, 1385	148
<b>66</b>	7.06	–319	1399, 737	1482, 1385	239
<b>67</b>	3.59	–352	1397, 729	1472, 1375	147
<b>68</b>	4.52, 8.60	–	1387, 732	1470, 1371	194

**Tabelle 43:** Charakteristische analytische Daten von 5,5'-Azotetrazolatsalzen mit Hydrazinderivaten, chemische Verschiebungen in ppm, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  und Zersetzungstemperaturen in  $^{\circ}\text{C}$ .

Analog zu den bisher beschriebenen Verbindungen sind die Werte der Elementaranalyse, vor allem die Stickstoffwerte bei **59-68** zu niedrig. [7]

Die IR-Spektren zeigen eine asymmetrische C-N<sub>3</sub> Streckschwingung bei 1390 cm<sup>-1</sup> und eine asymmetrisch C-N<sub>2</sub> Streckschwingung der Azogruppe bei 735 cm<sup>-1</sup>.

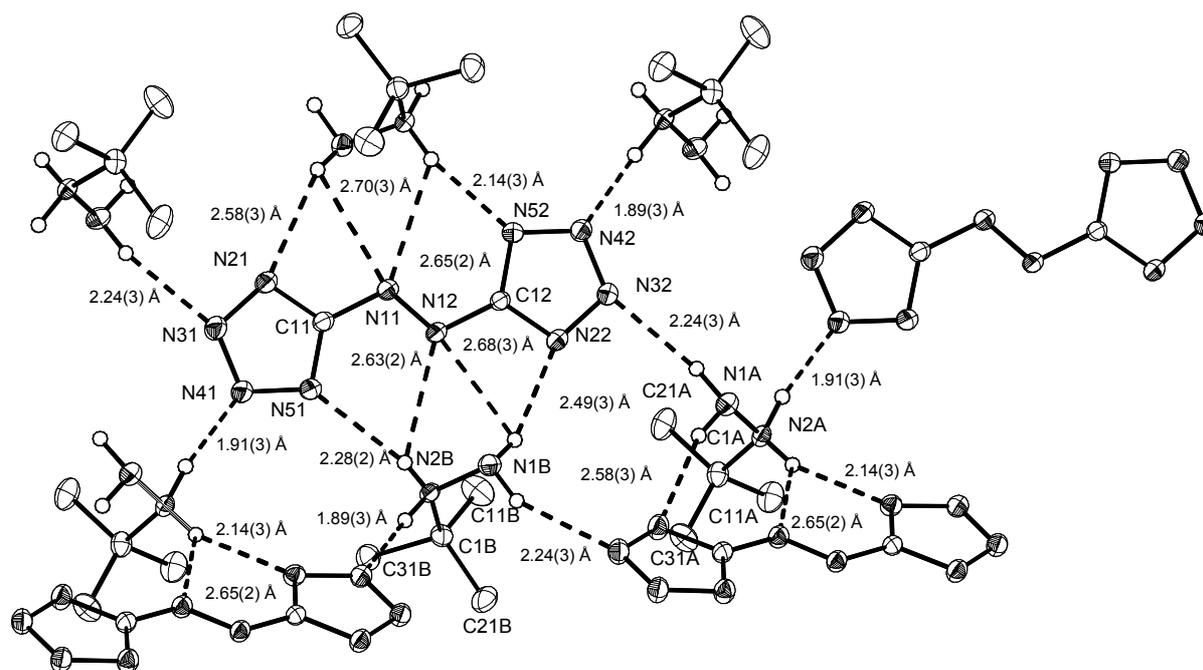
Die Schwingungen des 5,5'-Azotetrazolations in den Ramanspektren sind sehr intensiv, vor allem eine symmetrische C-N<sub>azo</sub> Streckschwingung bei 1384 cm<sup>-1</sup> und die N-N Streckschwingung der Azogruppe bei 1480 cm<sup>-1</sup>.

Wie unter 4.4.2 beschrieben, zersetzten sich **59-65** ebenfalls in organischen Lösungsmitteln. Die Guandiniumsalze **66-68** waren aufgrund der höheren Basizität von Guanidin stabiler.

Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren von **59-62** sowie **63** und **64** zeigen Singulets für alle NH Atome bei Werten zwischen  $\delta = 5.52$  (**61**) und  $\delta = 8.02$  (**65**). Während das Guanidinium-5,5'-azotetrazolat **66** nur ein NH-NMR Signal bei  $\delta = 7.06$  aufweist, hat das Triaminoguanidiniumsalz zwei NH Resonanzen, bei  $\delta = 4.52$  für die NH Protonen und bei  $\delta = 8.60$  für die NH<sub>2</sub> Protonen. Die Resonanzen der CH<sub>x</sub> Gruppen in den <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-NMR Spektren erscheinen bei ähnlichen Werten wie die Resonanzen der Ausgangsverbindungen. Das <sup>13</sup>C-NMR Signal der Tetrazolkohlenstoffatome erscheint bei **59-68** bei  $\delta = 173$ . Die Signale der Hydrazinstickstoffatome in den <sup>14</sup>N-NMR Spektren liegen zwischen  $\delta = -305$  (**60**) and  $\delta = -359$  (**63**). Die Signale der 5,5'-Azotetrazolatstickstoffatome sowie die Signale der Hydrazinstickstoffe der Verbindungen **59**, **61** und **62** erscheinen aus bereits erwähnten Gründen nicht im <sup>14</sup>N-NMR Spektrum.

#### 4.6.3 Kristallstrukturen von **60**, **65**, **66** und **68**

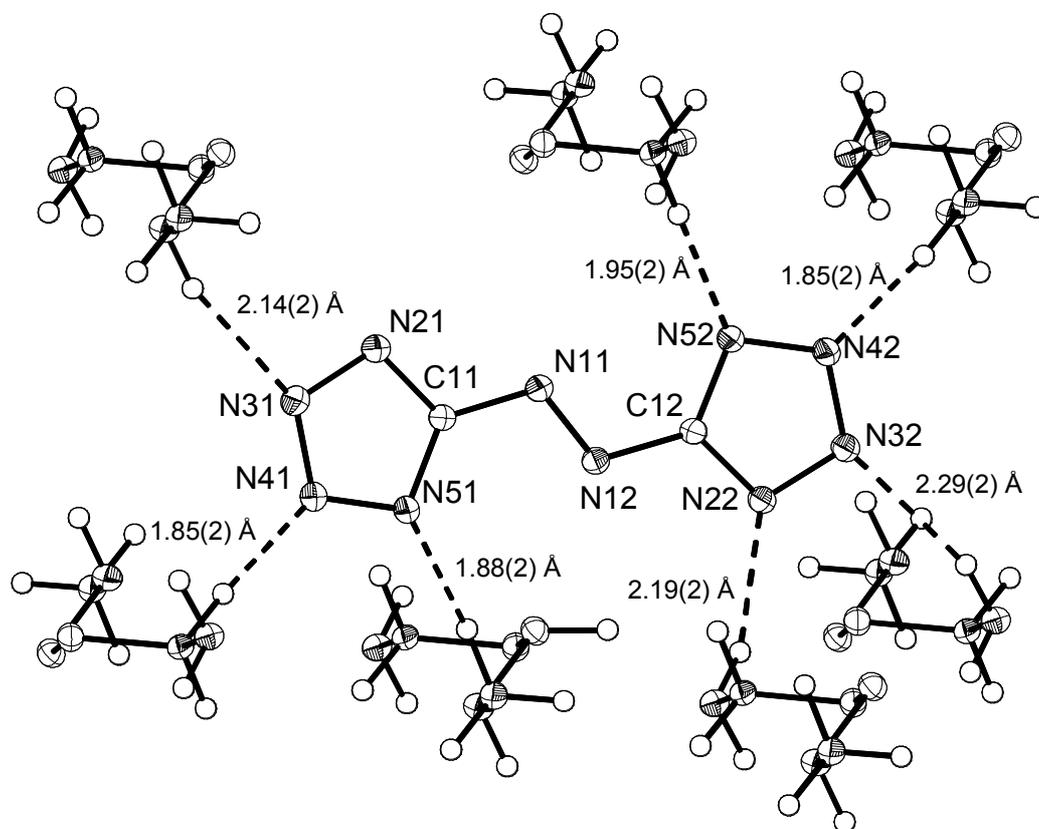
Die Kristallstrukturen von **60**, **65**, **66** und **68** zeigen starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kationen und den 5,5'-Azotetrazolationen. Die Bindungsparameter der 5,5'-Azotetrazolationen stimmen mit in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, sowie der berechneten Struktur (s. Anhang) überein. Die Bindungsparameter des *tert*-Butylhydraziniumions stimmen mit *tert*-Butylhydraziniumazid aus 1.5 überein, die des Guanidinium- [161] und Triaminoguanidiniumions [49] mit bekannten Verbindungen.



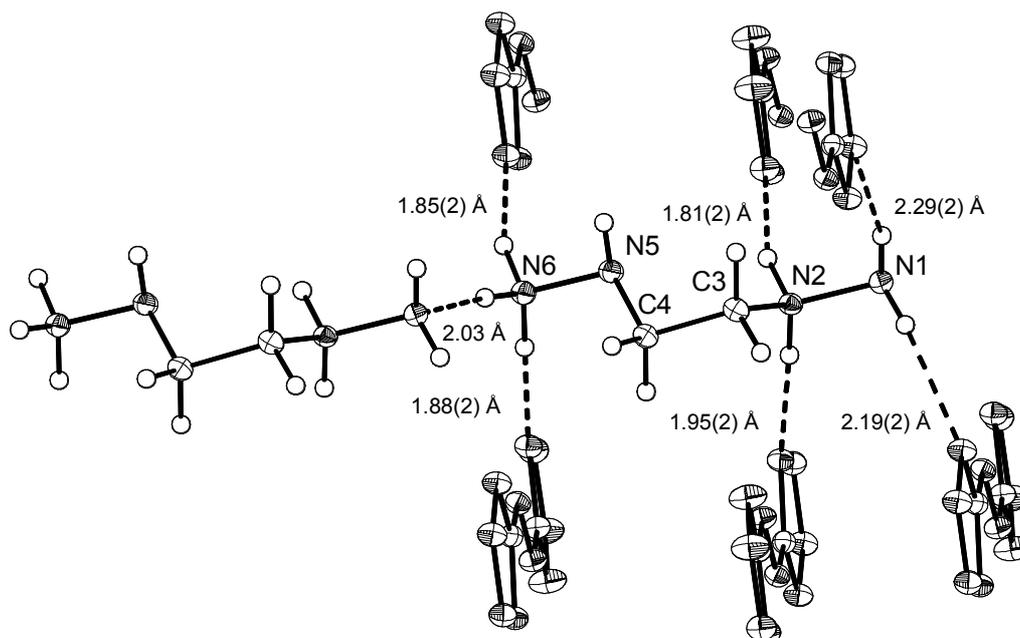
**Abbildung 53:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen *tert*-Butylhydrazinium- und den 5,5'-Azotetrazolationen in **60** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1A)-N(2A) 1.444(2), N(2A)-C(1A) 1.522(3), N(1B)-N(2B) 1.439(2), N(2B)-C(1B) 1.517(3); N(1A)-N(2A)-C(1A) 119.6(2), N(1B)-N(2B)-C(1B) 119.4(2) ; Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(1A)-H(11A)··N(32) 3.101(3) (149(2)), N(1A)-H(21A)··N(21) 3.395(3) (155(2)), N(2A)-H(H12A)··N(41) 2.845(3) (171(2)), N(2A)-H(H22A)··N(52) 2.975(2) (160(2)), N(2A)-H(22A)··N(11) 3.247(2) (127(2)), N(1B)-H(11B)··N(31) 3.067(3) (155(2)), N(1B)-H(21B)··N(22) 3.359(3) (161(2)), N(2B)-H(12B)··N(51) 3.012(2) (159(2)), N(2B)-H(12B)··N(12) 3.163(2) (129(2)), N(2B)-H(22B)··N(42) 2.839(3) (177(2)).

In **60** sind zwei *tert*-Butylhydraziniumionen in der asymmetrischen Einheit, das 5,5'-Azotetrazolation hat in dieser Verbindung kein Inversionszentrum. Die Bindungsparameter der beider Ionen, sowie die Bindungsparameter der beiden Hälften des 5,5'-Azotetrazolations unterscheiden sich kaum (Abbildung 53). Alle NH Wasserstoffatome des *tert*-Butylhydraziniumions bilden Wasserstoffbrückenbindungen. Einige Wasserstoffatome bilden mehrere Wasserstoffbrückenbindungen, eine Wasserstoffbrückenbindung enthält ein Azostickstoffatom, die andere Wasserstoffbrückenbindung enthält entweder das N(21) oder das N(22) Stickstoffatom des Tetrazolrings. Die Azostickstoffatome haben die längsten Wasserstoffbrückenbindungen, die N(41/42) Ringstickstoffatome die kürzesten. Die protonierten N(2A/B) *tert*-Butylhydraziniumstickstoffatome bilden kürzere

Wasserstoffbrückenbindungen als die nichtprotonierten N(1A/B) Hydraziniumstickstoffatome.

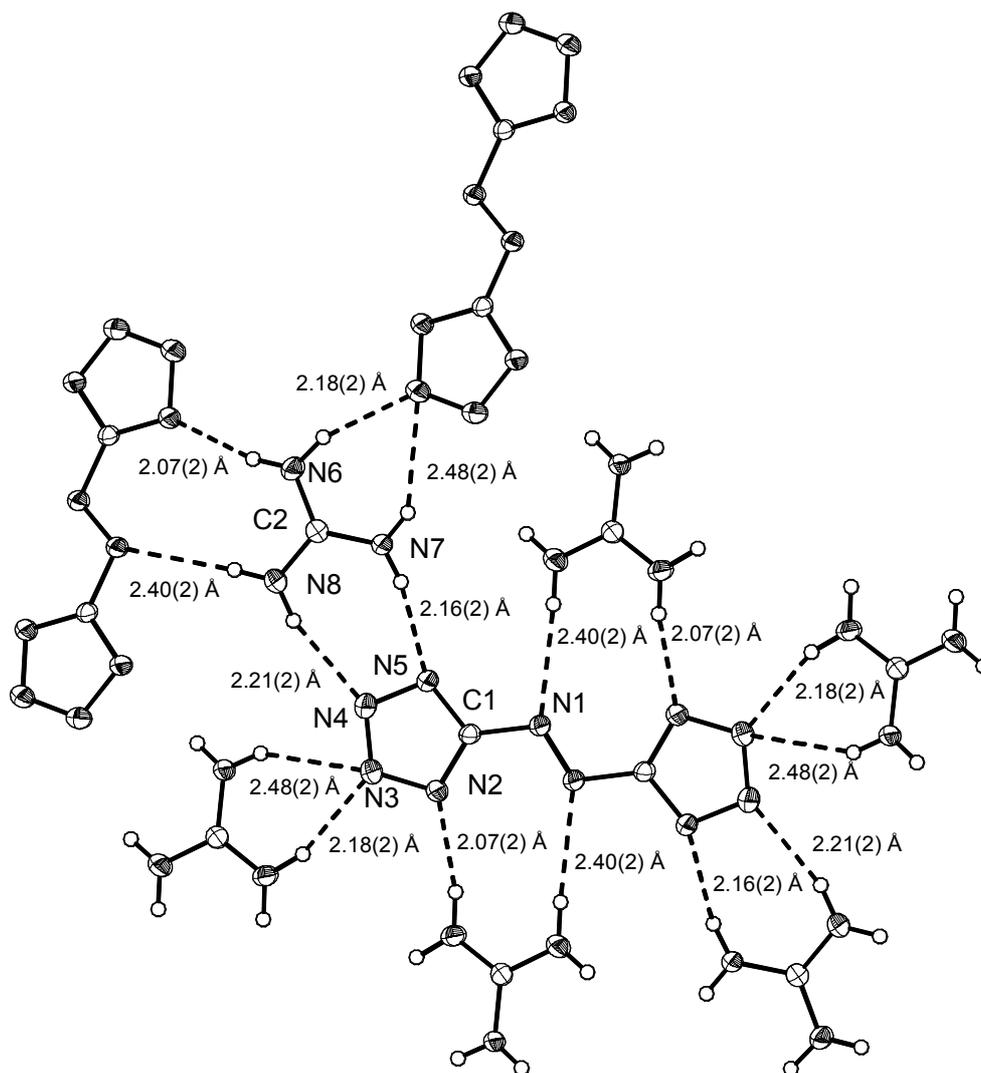


**Abbildung 54:** Wasserstoffbrückenbindungen des Ethyldihydraziniumions zu den 5,5'-Azotetrazolationen in **65** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-N(2) 1.447(2), N(2)-C(3) 1.496(2), C(3)-C(4) 1.511(2), C(4)-N(5) 1.464(2), N(5)-(N6) 1.453(2); N(1)-N(2)-C(3) 115.1(1), N(2)-C(3)-C(4) 109.6(1), N(5)-C(4)-C(3) 107.8(1), N(6)-N(5)-C(4) 110.8(1); Torsionswinkel [°]: N(2)-C(3)-C(4)-N(5) -60.0(2); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(1)-H(11)··N(22) 3.043(2) (162(2)), N(1)-H(21)··N(32) 3.155(2) (161(2)), N(2)-H(12)··N(52) 2.896(2) (177(2)), N(2)-H(22)··N(41) 2.815(2) (161(2)), N(5)-H(5)··N(31) 3.013(2) (162(2)), N(1)-H(11)··N(22) 2.877(2) (175(2)), N(6)-H(26)··N(42) 2.820(2) (162(2)), N(6)-H(36)··N(1) 2.992(2) (173(2)).



**Abbildung 55:** Wasserstoffbrückenbindungen des Ethylenhydraziniumions in **65** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit).

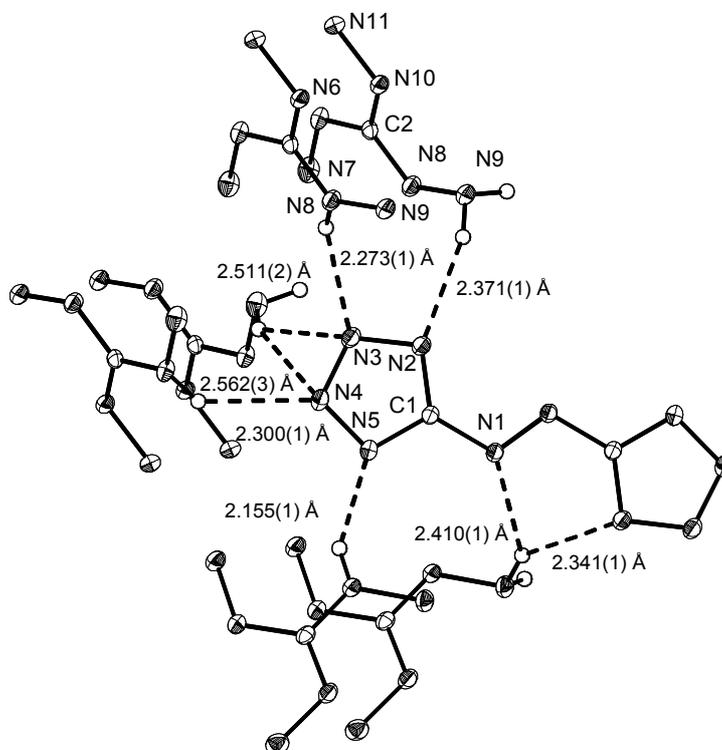
Das 5,5'-Azotetrazolation von **65** hat kein Inversionszentrum. Die Bindungsparameter beider Hälften stimmen innerhalb der Standardabweichung überein (s. Anhang). Das Ethylenhydraziniumdikation ist einmal am endständigen Stickstoff N(2) einer Hydrazingruppe und einmal am inneren Stickstoff N(6) einer Hydrazingruppe protoniert. Das Proton der endständigen  $\text{NH}_3^+$  Gruppe ist Teil einer Wasserstoffbrückenbindung zur endständigen  $\text{NH}_2$ -Gruppe eines anderen Ethylenhydraziniumkations. Alle anderen Wasserstoffbrückenbindungen sind zwischen dem Ethylenhydraziniumdikation und dem 5,5'-Azotetrazolanion. Alle Ringstickstoffatome der Tetrazolringe ausser N(21) sind Teil von Wasserstoffbrückenbindungen, die Stickstoffatome der Azogruppe sind nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt.



**Abbildung 56:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Guanidinium- und 5,5'-Azotetrazolationen in **66** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(6)-C(2) 1.321(2), N(7)-C(2) 1.324(2), N(8)-C(2) 1.331(2); N(6)-C(2)-N(7) 119.6(2), N(6)-C(2)-N(8) 120.4(2), N(7)-C(2)-N(8) 120.0(2); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N<sup>+</sup>H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(6)-H(61)··N(2) 2.919(2) (166(2)), N(6)-H(62)··N(3) 3.040(2) (161(2)), N(7)-H(71)··N(5) 2.974(2) (164(2)), N(7)-H(71)··N(5) 2.974(2) (164(2)), N(7)-H(72)··N(3) 3.208(2) (147(2)), N(8)-H(81)··N(1) 3.268(2) (176(2)), N(8)-H(82)··N(4) 3.061(2) 164(2)).

Eine Achse der Elementarzelle von **66** ist aufgrund der flachen Kat- und Anionen kurz ( $a = 3.6155(3)$  Å). Die Wasserstoffbrückenbindungen von **66** sind länger als bei den Ammoniumverbindungen **45** und **47**, da die positive Ladung über drei Stickstoffatome delokalisiert ist. Jedes Wasserstoffatom der Guanidiniumkationen und alle Stickstoffatome des 5,5'-Azotetrazolatanions sind an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Jedes Guanidiniumion ist über je zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit drei 5,5'-

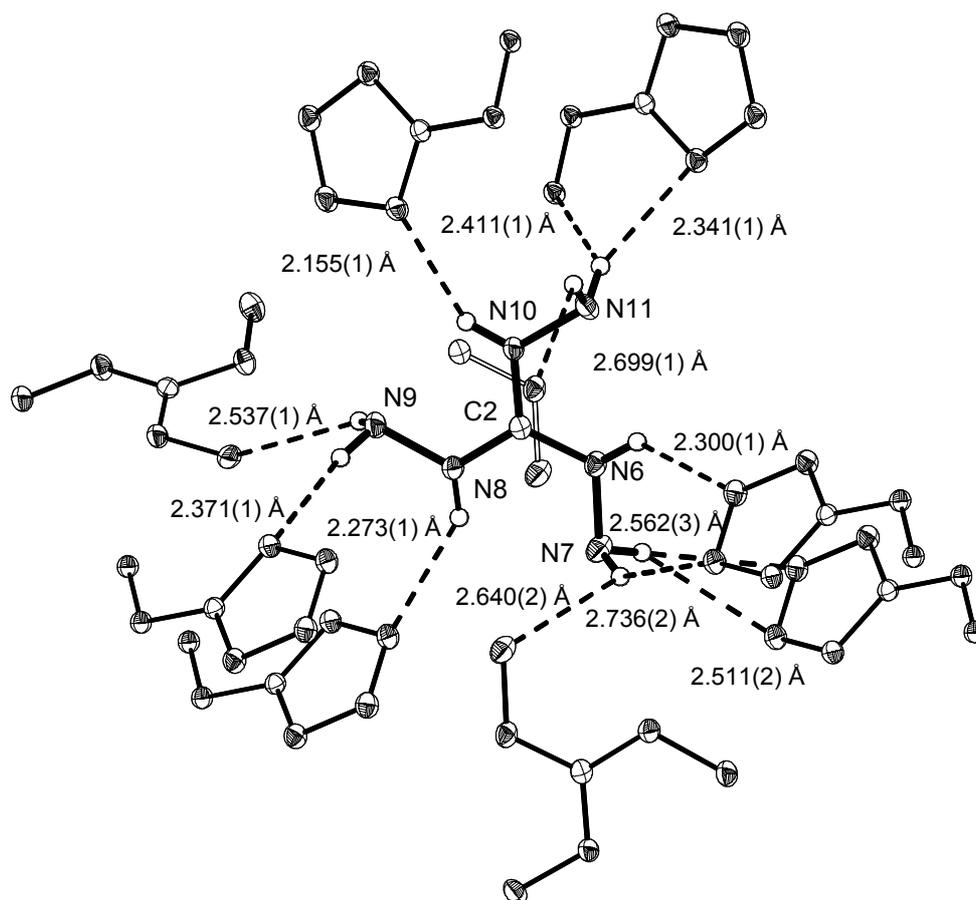
Azotetrazolationen verbunden. Zwei der 5,5'-Azotetrazolationen werden dabei über zwei verschiedene Stickstoffatome gebunden, das dritte 5,5'-Azotetrazolation ist an zwei Wasserstoffbrückenbindungen zum N(3) Ringstickstoffatom beteiligt (N-N Abstände 3.208(2) und 3.040(2) Å).



**Abbildung 57:** Wasserstoffbrückenbindungen des Triaminoguanidiniumions in **68** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit), Teile der Trimaminoguanidinium- und der 5,5'-Azotetrazolationen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(6)-C(2) 1.332(2), N(6)-N(7) 1.408(2), N(8)-C(2) 1.324(2), N(8)-N(9) 1.409(2), N(10)-C(2) 1.326(3), N(10)-N(11) 1.411(2); C(2)-N(6)-N(7) 117.0(2), C(2)-N(8)-N(9) 118.0(2), C(2)-N(10)-N(11) 118.3(2), N(8)-C(2)-N(10) 119.8(2), N(8)-C(2)-N(6) 120.3(2), N(10)-C(2)-N(6) 119.9(2); Wasserstoffbrückenbindungen: N-N Abstände [Å] (NHN Winkel [°]), N-H Abstände sind in der Abbildung angegeben: N(6)-H(16)⋯N(4) 2.958(2) (133(3)), N(7)-H(27)⋯N(3) 3.204(2) (133(2)), N(7)-H(27)⋯N(4) 3.414(2) (155(2)), N(8)-H(18)⋯N(3) 2.999(2) (143(3)), N(9)-H(19)⋯N(2) 3.190(2) (133(2)), N(9)-H(29)⋯N(11) 3.243(2) (137(2)), N(10)-H(110)⋯N(5) 2.936(2) (149(2)), N(11)-H(211)⋯N(2) 3.133(2) (145(2)), N(11)-H(211)⋯N(1) 3.195(2) (145(2)); intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen: N(6)-H(16)⋯N(11) 2.661(3) (102(2)), N(8)-H(18)⋯N(7) 2.664(2) (105(2)), N(10)-H(110)⋯N(9) 2.647(2) (100(2)).

**68** hat wie **66** eine Elementarzelle mit einer kurzen Achse ( $a = 3.9155(4)$  Å) aufgrund der flachen Kat- und Anionen. Auch bei **68** sind alle Wasserstoffatome sowie alle

5,5'-Azotetrazolatstickstoffatome an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Die Wasserstoffbrückenbindungen zu den NH Gruppen des Triaminoguanidiniumkations sind kürzer als die Wasserstoffbrückenbindungen zu den NH<sub>2</sub> Gruppen. Das Triaminoguanidiniumion hat, wie eine bereits untersuchte Struktur zeigt, [49] drei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom der NH-Gruppe sowie dem endständigen Stickstoff einer anderen NHH<sub>2</sub> Gruppe (N-N Abstände 2.661(3) bis 2.664(2) Å). Die N-N Abstände für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der NH Gruppe eines Triaminoguanidiniumions und Ringstickstoffatomen des 5,5'-Azotetrazolations liegen zwischen 2.936(2) und 2.958(2) Å, die N-N Abstände zwischen der NH<sub>2</sub> Gruppe eines Triaminoguanidiniumions und Ringstickstoffatomen des 5,5'-Azotetrazolations liegen zwischen 3.133(2) und 3.414(2) Å. Ein Wasserstoffatom jeder NH<sub>2</sub> Gruppe eines Triaminoguanidiniumions ist über eine lange Wasserstoffbrückenbindung mit dem freien Elektronenpaar eines NH<sub>2</sub> Stickstoffatoms eines zweiten Triaminoguanidiniumions verknüpft. Die N(3) und N(4) Stickstoffatome von 5,5'-Azotetrazolat sind beide an Wasserstoffbrückenbindungen zu N(7) eines Triaminoguanidiniumions beteiligt (N-N Abstände 3.204(3) Å und 3.414(2)) sowie an je einer weiteren Wasserstoffbrückenbindung zu einem Triaminoguanidiniumkation.



**Abbildung 58:** Wasserstoffbrückenbindungen zu einem 5,5'-azotetrazolations in **68** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit), Teile der Triaminoguanidiniumkationen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

#### 4.6.4 Explosive Eigenschaften

Auch die 5,5'-Azotetrazolatsalze **59-68** zeigten nur schwache Schlag- und Reibempfindlichkeit. Im Fallhammertest (5 kg, 50 cm) wurde keine Explosion beobachtet. [61] Dies ist im Einklang mit Literaturwerten für **66** und **68** (>36 kg, 50 cm bzw. 8.4 kg, 50 cm). Sowohl beim Verreiben in einem Mörser als auch mit einer elektrischen Entladung von 20 kV traten keine Explosionen auf. **59-68** zersetzten sich ab einer charakteristischen Temperatur unter kräftiger Gasentwicklung. Durch schnelles Erhitzen, z.B. in der Bunsenbrennerflamme, verpufften **59-68**. Nur die Guanidiniumsalze **66** und **68** haben Zersetzungspunkte über 190 °C. Die Zersetzung von **63** begann schon bei 104 °C, da 2-Hydroxyethylhydrazin das am wenigsten basische der verwendeten Hydrazine ist.

59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	Piperidin	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	NH <sub>3</sub>
CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>				CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>			
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>									

**Tabelle 44:** Nach molarer Häufigkeit geordnete Explosionsprodukte von **59-68**.

Das Hauptprodukt der Explosion der 5,5-Azotetrazolatsalze **59-68** war wie bei den vorher untersuchten Verbindungen **45-58** Stickstoff. **59, 63, 65** und **68** bildeten auch größere Mengen Wasserstoff. Erwartungsgemäß wurde in den Explosionsprodukten von **68** prozentual am meisten Wasserstoff gefunden. Ammoniak wurde von allen Verbindungen in geringer Menge produziert, **63** und vor allem **64** produzierten größere Mengen. Methan wurde bei **59-68** in geringer Menge gefunden, Ethylen bei **59, 63, 64** und **65** sowie Isopropen bei **60**. Alle alkylierten Verbindungen bildeten Spuren an Alkylaminen, bei **62** und **67** wurden größere Mengen an Piperidin bzw. Dimethylamin gefunden. **65, 66** und **68** bildeten nur Explosionsprodukte mit niedriger molarer Masse, die bei **65** und **68** größere Mengen Wasserstoff enthalten. Alle anderen Verbindungen bildeten Produkte mit größerer molarer Masse, die aus der unvollständigen Zersetzung der Verbindungen hervorgehen.

## 4.7 kovalente Azotetrazolderivate

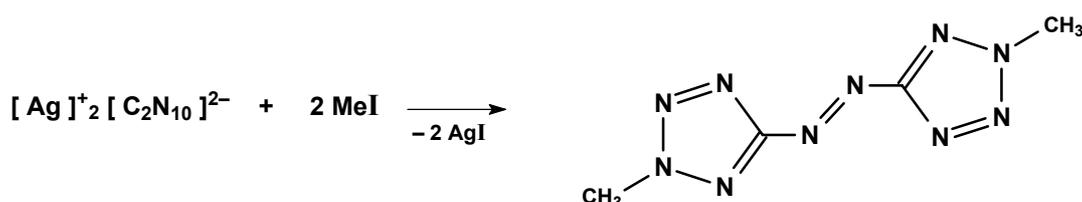
Verschiedene 1,1'- und 2,2'-diorganylsubstituierte 5,5'-Azotetrazolverbindungen wurden durch die oxidative Kupplung von 1-organylsubstituierten 5-Aminotetrazolen in Ausbeuten < 30 % hergestellt. [116, 117, 118, 119] Hier wurde die Reaktion von 5,5'-Azotetrazolsalzen mit Alkylierungsmitteln sowie  $\text{BCl}_3$  und Trimethylchlorsilan durchgeführt. Die freie Säure 5,5'-Azotetrazol, die Ausgangsverbindung für die Zersetzung von 5,5'-Azotetrazolatsalzen im Sauren wurde ebenfalls untersucht.

### 4.7.1. Synthese

	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{BrCN}$	$\text{BCl}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$
$\text{Na}_2[\text{C}_2\text{N}_{10}]$	Gemisch	–	keine Reaktion	Zersetzung	Zersetzung
$\text{Ag}_2[\text{C}_2\text{N}_{10}]$	–	2,2'-Dimethyl- 5,5'-azotetrazol <b>69</b>	keine Reaktion	–	–

**Tabelle 45:** Reaktion von 5,5'-Azotetrazolatsalzen mit verschiedenen Elektrophilen.

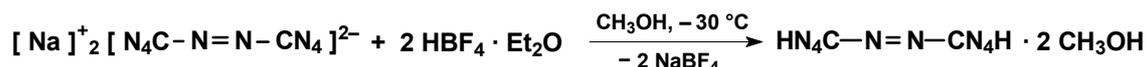
Die Reaktion von Dimethylsulfat mit Natrium-5,5'-azotetrazolat ergab ein rotes Öl, das aus einer Mischung verschiedener methylsubstituierter Azotetrazole besteht.



Dagegen ergab die Reaktion von Silber-5,5'-azotetrazolat mit Methyljodid in Wasser eine orange Lösung, aus der nach Extraktion mit Chloroform und Entfernung des Lösungsmittels orange Kristalle von **69** erhalten wurden. Die Ausbeute von 34 % ist im Bereich der Ausbeuten aus der Kupplung von substituierten Aminotetrazolen. [116, 117, 118, 119]. Dabei ist zu beachten, dass in den früheren Arbeiten nicht zwischen verschiedenen möglichen Isomeren unterschieden wurde. Aus der Kupplung eines 2-methylierten Aminotetrazols können mehrere Konstitutionsisomere Dimethylazotetrazole entstehen, das 2,2'-, 2,3'- und 3,3'-substituierte Isomer. Da in den älteren Arbeiten nur der Schmelzpunkt und eine

Elementaranalyse zur Charakterisierung eingesetzt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass Mischungen der verschiedenen Isomere untersucht wurden.

Die Reaktionen von Suspensionen von wasserfreiem Natrium-5,5'-azotetrazolat in Acetonitril mit Bortrichlorid bzw. mit Trimethylchlorsilan ergaben gelbe Lösungen, die sich innerhalb von einer Stunde bei Raumtemperatur vollständig entfärbten. Es fielen jeweils farblose Feststoffe aus. Die Reaktionen wurden aufgrund der Zersetzung nicht weiter verfolgt.



Die Reaktion einer Suspension von Natrium-5,5'-azotetrazolat in Methanol mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  ergab eine gelbe Lösung, die bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  von festen Nebenprodukten abgetrennt wurde. Entfernung des Lösungsmittels bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  ergab gelbe Kristallnadeln von **70**. **70** kann bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Wochen bis zu seiner Zersetzung gelagert werden. Bei RT verschwindet die gelbe Farbe innerhalb von Sekunden, es wird Tetrazolhydrazin erhalten. Bei der Durchführung der Reaktion in Acetonitril durchgeführt wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  ebenfalls eine gelbe Lösung erhalten. Nach Abtrennung von festen Nebenprodukten und Entfernung des Lösungsmittels wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  das lösungsmittelfreie **70** als gelbes Pulver erhalten, das sich bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von einer Woche vollständig zersetzte.

#### 4.7.2 Charakterisierung

	$^1\text{H-NMR}$	$\nu_{\text{asCN}_3}, \nu_{\text{asN}_2\text{C}}, \text{IR}$	$\nu_{\text{Azo}}, \nu_{\text{C-Nazo}}, \text{Raman}$	$T_{\text{Zers.}}$
<b>69</b>	4.47 (CH <sub>3</sub> )	1375	1503, 1393	170
<b>70</b>	5.68 (NH)	1383, 735	1483, 1361	–

**Tabelle 46:** Charakteristische analytische Daten von **69** und **70**, chemische Verschiebungen in ppm, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  und Zersetzungstemperaturen in  $^\circ\text{C}$ .

In den IR-Spektren von **69** ist die C-N<sub>2</sub> Streckschwingung der Azogruppe bei  $735\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr vorhanden, die asymmetrische C-N<sub>3</sub> Streckschwingung bei  $1390\text{ cm}^{-1}$  ist sowohl in **69** als auch **70** zu etwas tieferen Wellenzahlen verschoben.

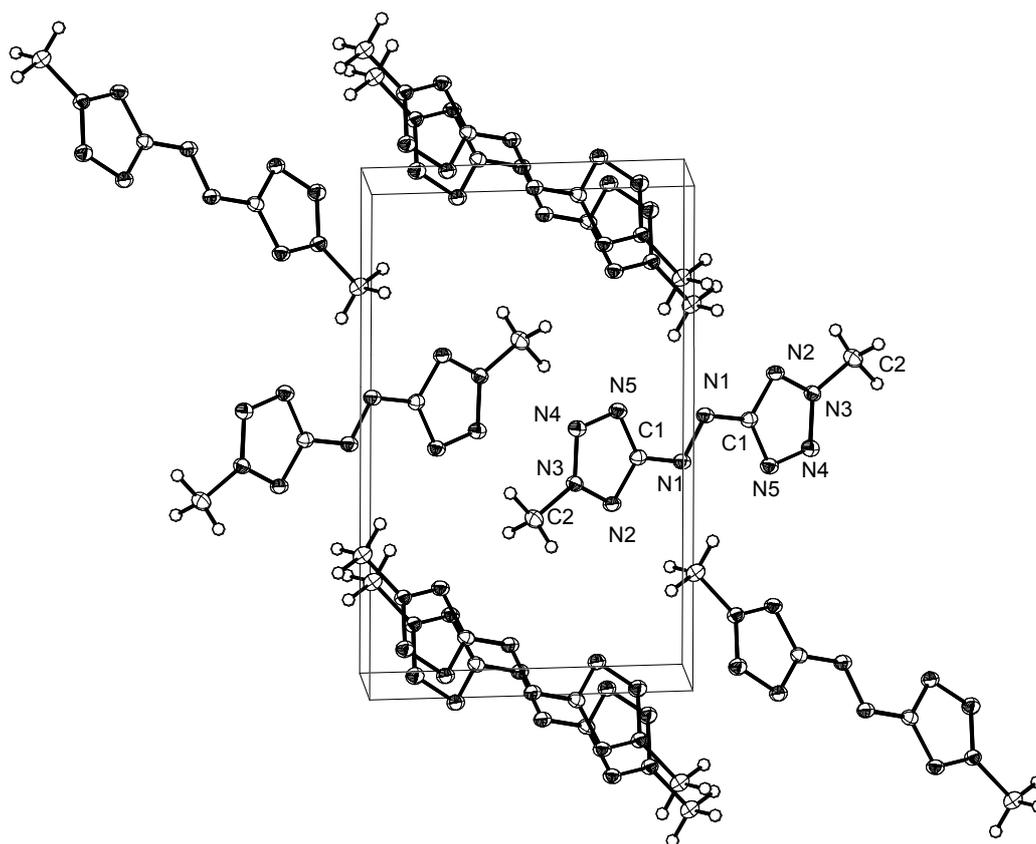
Die C-N<sub>Azo</sub> Streckschwingung und die N-N Streckschwingung der Azogruppe sind in den Ramanspektren etwas gegenüber dem 5,5'-Azotetrazolation verschoben. Beide Banden der

Methylverbindung **69** erscheinen bei etwas höheren Wellenzahlen, bei **70** ist nur die N-N Streckschwingung der Azogruppe zu tieferen Wellenzahlen verschoben.

Das Signal der Methylgruppe von **69** erscheint bei  $\delta = 4.47$ , das NH Signal von **70** bei  $\delta = 5.68$ . Die Signale der Azotetrazolatkohlenstoffatome sind gegenüber den ionischen Verbindungen zu hohem Feld verschoben ( $\delta = 171.5$  (**69**) und  $168.6$  (**70**)). Die  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektren von **69** und **70** wiesen keine Resonanzen auf.

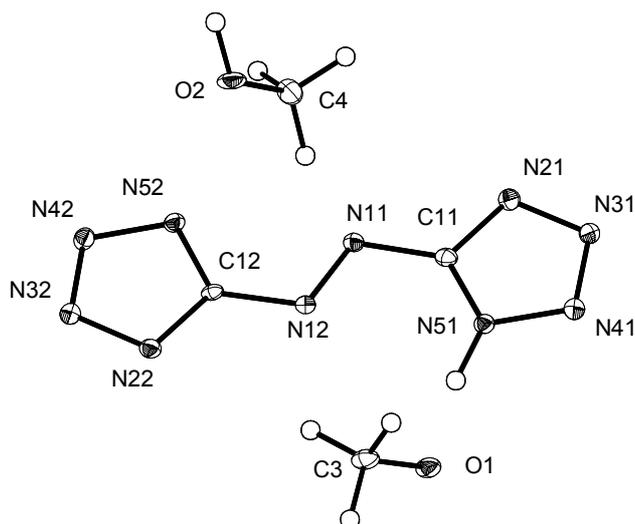
#### 4.7.3 Kristallstrukturen von **69** und **70**

Die Bindungsparameter des 5,5-Azotetrazolsystem der kovalenten Verbindungen **69** und **70** stimmen weitgehend mit den Parametern der 5,5'-Azotetrazolationen überein, einige Winkel weichen bis ca.  $2^\circ$  ab. Die Bindungsparameter von **69** sind den Bindungsparametern von 2-Methyl-5-aminotetrazol sehr ähnlich. [162]



**Abbildung 59:** Elementarzelle von 2,2'-Dimethyl-5,5'-Azotetrazol **69** als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: N(3)-C(2) 1.464(3); C(2)-N(3)-N(2) 123.0(2), C(2)-N(3)-N(4) 122.9(2).

Die Azotetrazolmoleküle von **69** bilden Stapel, die sich versetzt zueinander anordnen.



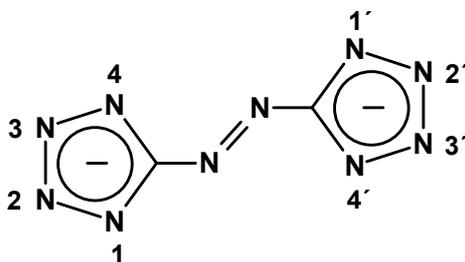
**Abbildung 60:** Struktur von Azotetrazol-dimethanol als ORTEP-Darstellung (thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] von Methanol: O1-C3 1.379(7), O2-C4 1.447(7); Wasserstoffbrückenbindungen: O-N Abstände [Å] : N52-O2 2.572(6), N51-O1 2.607(6), O2-N22 2.810(5), O1-N21 2.833(6).

Die Kristallstruktur von **70** konnte nicht zufriedenstellend gelöst werden. Die Raumgruppe *Pca*2(1) ist chiral und wird dem sehr einfachen System nicht gerecht. Nur zwei der vier Wasserstoffatome wurden gefunden. Die restlichen Elektronendichten befinden sich an Stellen, an denen sich keine Wasserstoffatome befinden können. Da keine weiteren Elektronendichten gefunden wurden, die von schwereren Atomen stammen, muss der Ladungsausgleich mit Wasserstoffatomen stattfinden.

In fester Phase sind wahrscheinlich die N(5) Stickstoffatome protoniert. Dies ist dadurch begünstigt, dass sich abwechselnde Schichten von Azotetrazol und Methanol bilden, die über N-H $\cdots$ O und O-H $\cdots$ N Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind.

#### 4.7.4 Quantenchemische Berechnungen zu **70**

Aufgrund verschiedener Substitution an beiden Tetrazolringen sind zehn tautomere Azotetrazole möglich. Die verschiedenen Strukturen werden auf B3LYP/6-31G(d) Niveau optimiert.



	<b>1,1'</b>	<b>1,2'</b>	<b>1,3'</b>	<b>1,4'</b>	<b>2,2'</b>
Symmetrie	C <sub>2h</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>2h</sub>
$-E$ [a.u.]	624.750498	624.754032	624.754092	624.749192	624.757152
$zpe$ [kcal/mol]	52.4	52.7	52.7	52.4	53.0
$E_{rel}$	4.2	2.0	1.9	5.0	0
$E_{rel}(zpe)$	3.6	1.7	1.6	4.4	0
	<b>2,3'</b>	<b>2,4'</b>	<b>3,3'</b>	<b>3,4'</b>	<b>4,4'</b>
Symmetrie	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>2h</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>2h</sub>
$-E$ [a.u.]	624.756331	624.756330	624.755970	624.756429	624.755359
$zpe$ [kcal/mol]	53.0	52.6	53.0	52.9	52.6
$E_{rel}$	0.5	0.5	0.7	0.5	1.1
$E_{rel}(zpe)$	0.5	0.1	0.7	0.4	0.7

**Tabelle 47:** Energien der tautomeren 5,5'-Azotetrazole auf B3LYP/6-31+G(d,p) Niveau, die relativen Energien der einzelnen Isomere [kcal/mol] sind relativ zum energieärmsten Tautomer 3,3'-Azotetrazol angegeben.

Die Strukturen der zehn tautomeren 5,5'-Azotetrazole haben sehr geringe Energieunterschiede. Sechs Tautomere haben unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergiekorrektur eine Energiedifferenz von 0.7 kcal. Das 3,3'-Tautomer hat die niedrigste Energie, das 2,5'-Tautomer die höchste. Die Positionen 2 und 3 sind in der Gasphase energetisch günstiger als die Positionen 1 und 4.

## 5 Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid

### 5.1 Übersicht

#### 5.1.1 Tetrazoldiazoniumsalze

Ein Tetrazoldiazoniumsalz wurde erstmals von Thiele erwähnt. [109] Der  $pK_s$ -Wert der Reaktion des Tetrazoldiazoniumions zu Diazotetrazol wurde durch Titration in wässriger Lösung zu  $-5$  bestimmt. [163]

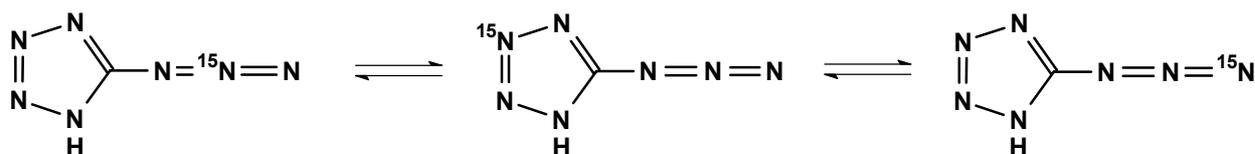
5-Diazotetrazol wurde zur Herstellung von reaktiven Kohlenstoffatomen verwendet [164] sowie in biologischen Systemen zur Oxidation oder Markierung. [165] Es kann auch zur Bildung von Triazenylsystemen verwendet werden, [166] oder durch Reaktion mit Nitrilen unter Ringerweiterung stickstoffreiche Heterocyclen bilden. [167] Diazonium-1*H*-tetrazol wurde auch zur Azokupplung benutzt [168] sowie zur Bildung von Tetrazenen. [169]

Die Geometrie der verschiedenen Diazoniumazolen (Pyrrol-Tetrazol) wurden auf PM3 und HF-Niveau optimiert [170] und ihre Reaktivität mit elektronenreichen Doppelbindungen überprüft.

#### 5.1.2 Tetrazolazid und Salze von Tetrazolazid

Tetrazolazid und verschiedene seiner Derivate wurden ebenfalls zuerst von Thiele untersucht. [171, 172] Lieber et al. konnten Tetrazolazid und verschiedene seiner Metallsalze infrarotspektroskopisch charakterisieren. [122, 173]

Verschieden Tetrazolazidisomere wurden auf HF und MP2-Niveau berechnet. Das 2*H*-Tetrazol-5-azid ist dabei energetisch günstiger als das 1*H*-Tetrazol-5-azid. [174] Bei Berechnungen auf PM3- sowie auf B3LYP Niveau wurde die Schlagempfindlichkeitsunterschiede von Tetrazoldiazonium- und Tetrazolazidmetallsalzen mit den Energien der Ringöffnung des Tetrazols zum Azid korreliert. [175]



Am  $N_\beta$  Stickstoffatom markiertes Tetrazolazid ist nach einem Monat in gleichem Maß an  $N_\beta$ , als auch an  $N_\gamma$  und an einem Ringstickstoffatom markiert. [176] Die Autoren führen dies auf eine cyclische Zwischenstufe zurück.

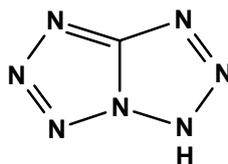


Abbildung 61: Cyclische Zwischenstufe der Umlagerung von Tetrazolazid.

### 5.1.3 Phenylpentazol

Trotz mehrmaliger Durchführung der Reaktion von Phenyldiazoniumchlorid mit verschiedenen Aziden [177] gelang die Aufklärung der Reaktion erst Huisgen und Ugi [178] aufgrund kinetischer Untersuchung der Stickstoffentwicklung. Die Reaktion folgt zwei unterschiedlichen Wegen. 65 % der theoretischen Stickstoffmenge werden sehr rasch entwickelt. Huisgen führt dies auf die Bildung einer linearen  $N_5$ -Spezies zurück, die rasch zerfällt. Die restlichen 35% des entwickelten Stickstoff stammen aus der Zersetzung des Phenylpentazols, das bei 0 °C mit einer Halbwertszeit von 137 Minuten zerfällt.

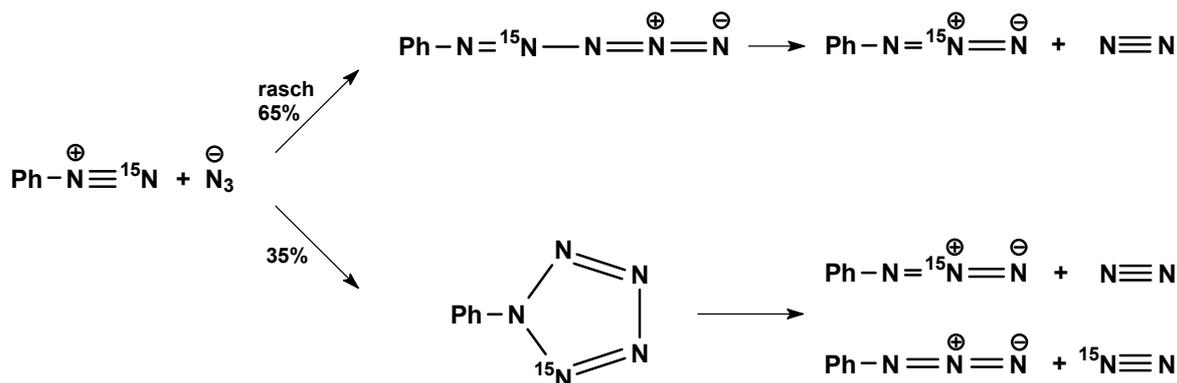


Abbildung 62: Reaktionsschema der Reaktion von Phenyldiazoniumionen mit Azidionen.

In weiteren Untersuchungen zeigten sie, dass Elektronendonorsubstituenten am Phenylring die Stabilität des Pentazols erhöhen, während Elektronenakzeptorsubstituenten die Stabilität des Pentazols erniedrigen. Substituenten in *ortho*-Stellung zum Pentazolring erniedrigen ebenfalls die Stabilität der Pentazole. Ugi gelang schließlich die Isolierung von kristallinen Pentazolen und die Aufnahme ihrer UV-Spektren. [179] NMR Spektroskopische Untersuchungen [180] ergaben, dass sich die Pentazole in Lösung bei tiefen Temperaturen langsam zersetzen, die Zersetzungskonstanten wurden mit  $^{13}\text{C}$ -NMR Untersuchungen bestimmt. [181]

	$N_{\alpha}$	$N_{\beta}$	$N_{\gamma}$
Ph-N <sub>5</sub> ( <sup>14</sup> N)	-70		
<i>p</i> NMe <sub>2</sub> Ph-N <sub>5</sub> ( <sup>15</sup> N)	-80.0	-27.1	4.9

**Abbildung 63:** Bekannte <sup>14/15</sup>N-NMR Daten von Pentazolen, chemische Verschiebungen in ppm.

Die Struktur des stabilsten Isomers *p*-Dimethylaminophenylpentazol enthält einen planaren N<sub>5</sub>-Ring, der mit N-N Bindungslängen zwischen 1.30 und 1.35 Å aromatischen Charakter zeigt. [182]

Viele theoretische Untersuchungen beschäftigten sich mit der Stabilität von Pentazolderivaten sowie mit der Stabilität von Polystickstoffverbindungen, die aus Pentazolringen aufgebaut sind. Dabei wurde Pentazolazid als günstigste Verbindungen für ein Isolation identifiziert. [183]

#### 5.4 Theoretische Untersuchungen

Die Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid ist nicht genau geklärt. Das Endprodukt der Reaktion ist Tetrazolazid, das bereits von Vilarrasa identifiziert wurde. [176] Die Bildung des Azids kann nach mehreren Mechanismen stattfinden.

In Analogie zum Phenyldiazoniumion kann auch in der Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid eine 1,3-dipolare Cycloaddition stattfinden, die zum Tetrazolpentazol führt. Es stellt sich die Frage, ob das hypothetische Tetrazolpentazol wie die Phenylpentazole bei tiefen Temperaturen stabil ist, oder ob die Eliminierung von Stickstoff spontan stattfindet.

Die Strukturen aller an der Reaktion beteiligten Teilchen wurden daher optimiert und die Zersetzung von Tetrazolpentazol zu Tetrazolazid genauer verfolgt. Da alle Tetrazolspezies sauren Charakter besitzen, wurde sowohl die Zersetzung der protonierten als auch der anionischen Verbindungen genauer verfolgt.

Alle beteiligten Verbindungen besitzen Minima ohne imaginäre Schwingungsfrequenzen auf der Energiehyperfläche auf allen angewandten Niveaus. Die Übergangszustände erster Ordnung der Zersetzung Pentazol zu Azid und Stickstoff wurden auf allen angewandten Niveaus lokalisiert. Sie zeichnen sich durch eine imaginäre Frequenz aus. Wie bei exothermen Reaktionen erwartet und im Einklang mit dem Postulat von Hammond [184]

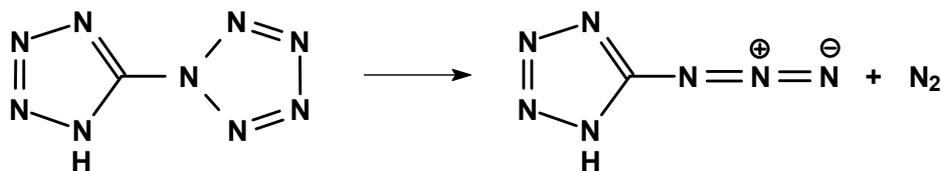
liegen die Übergangszustände näher bei den Ausgangsmaterialien als bei den Produkten. Die Strukturparameter aller hier berechneten Verbindungen finden sich im Anhang.

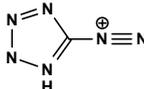
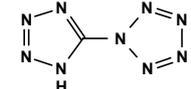
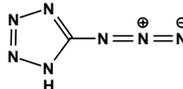
Die Energien für Stickstoff und das Azidion ergeben sich auf den verwendeten Niveaus zu:

	$\text{N}_3^-$	$\text{N}_3^-$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2$
Symmetrie	$D_{\infty h}$	$D_{\infty h}$	$D_{\infty h}$	$D_{\infty h}$
	<b>PM3/VSTO-3G</b>	<b>MP2/6-31G(d,p)</b>	<b>PM3/VSTO-3G</b>	<b>MP2/6-31G(d,p)</b>
$-E$ [a.u.]	0.054802	163.789878	0.027952	109.255278
$zpe$ [kcal/mol]	7.4	6.0	3.8	3.1
$\nu_l$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	530.1	609.4	2641.0	2174.6
	<b>HF/6-31G(d,p)</b>	<b>B3PW91/ 6-311G(2df,2p)</b>	<b>HF/6-31G(d,p)</b>	<b>B3PW91/ 6-311G(2df,2p)</b>
$-E$ [a.u.]	163.261196	164.204939	108.943950	109.513931
$zpe$ [kcal/mol]	7.7	7.1	3.9	3.5
$\nu_l$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	787.4	699.0	2758.0	2458.4

**Tabelle 48:** Energien von Stickstoff und dem Azidion auf allen verwendeten Niveaus.

## 5.4.1 Zersetzung von 1H-Tetrazolpentazol



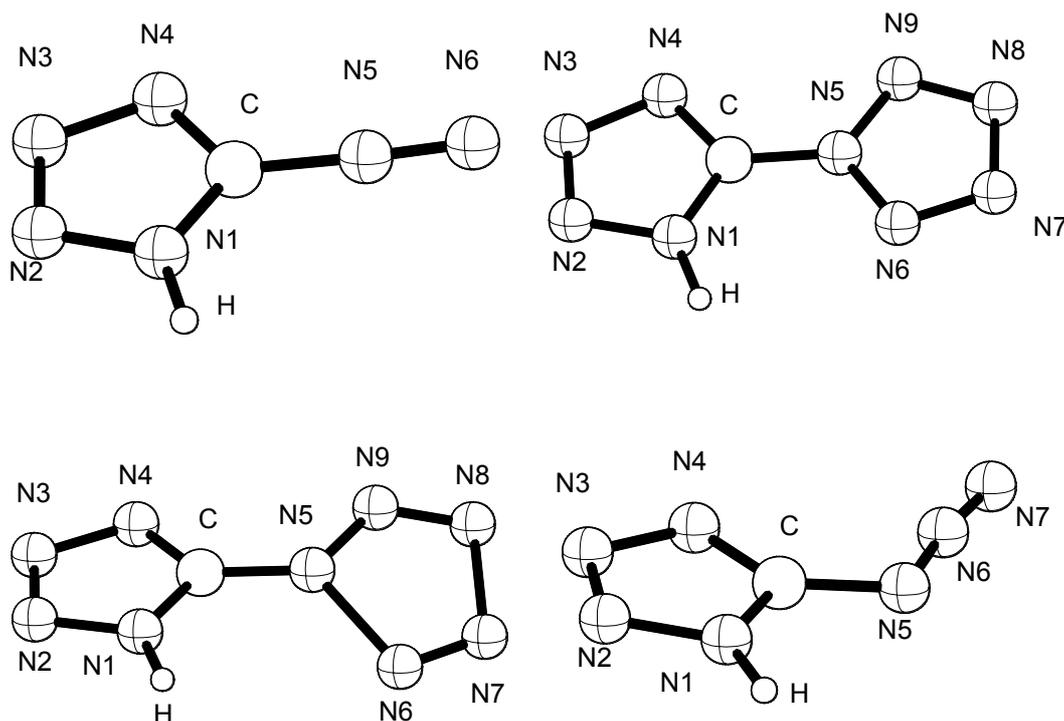
Symmetrie			ÜZ	
	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>
<b>PM3/VSTO-3G</b>				
<i>-E</i> [a.u.]	0.544484	0.352151	0.364670	0.252970
<i>zpe</i> [kcal/mol]	28.4	37.6	35.8	30.8
<i>v<sub>l</sub></i> [cm <sup>-1</sup> ]	194.8	29.7	-343.2 <i>i</i>	84.8
<i>E<sub>rel</sub></i> [kcal/mol]	-	44.7	52.5	0.0
<b>HF/6-31G(d,p)</b>				
<i>-E</i> [a.u.]	364.714079	528.301639	528.246176	419.447261
<i>zpe</i> [kcal/mol]	31.3	43.5	40.3	35.0
<i>v<sub>l</sub></i> [cm <sup>-1</sup> ]	200.9	56.0	-820.1 <i>i</i>	99.2
<i>E<sub>rel</sub></i> [kcal/mol]	-	56.2	90.9	0.0
<b>MP2/6-31G(d,p)</b>				
<i>-E</i> [a.u.]	365.815093	529.908156	529.880229	420.725686
<i>zpe</i> [kcal/mol]	27.6	38.3	35.6	31.2
<i>v<sub>l</sub></i> [cm <sup>-1</sup> ]	155.3	21.9	-683.0 <i>i</i>	73.4
<i>E<sub>rel</sub></i> [kcal/mol]	-	45.7	63.2	0.0
<b>B3PW91/6-311G(2df,2p)</b>				
<i>-E</i> [a.u.]	366.745048	531.263300	531.233028	421.809421
<i>zpe</i> [kcal/mol]	28.2	38.9	36.5	31.9
<i>v<sub>l</sub></i> [cm <sup>-1</sup> ]	183.7	53.8	-557.0 <i>i</i>	93.1
<i>E<sub>rel</sub></i> [kcal/mol]	-	37.7	56.6	0.0

**Tabelle 49:** Energien der 1H-Tetrazolspezies, die relative Energie von N<sub>2</sub> + N<sub>4</sub>HC-N<sub>3</sub> wurde auf 0 gesetzt.

Die Reaktionsenergie der Zersetzung von 1*H*-Tetrazolpentazol zu 1*H*-Tetrazolazid ergibt nach Korrekturen für die Nullpunktsschwingungsenthalpie, sowie für den translatorischen ( $\Delta U^{tr} = 3/2 RT$ ), rotatorischen ( $\Delta U^{rot} = 1 RT$ ) und den Arbeitsterm ( $p\Delta V = 1 RT$ ) die Reaktionsenthalpie:

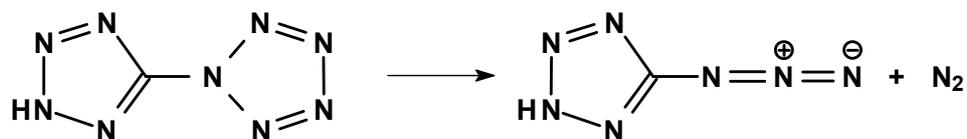
	PM3	HF	MP2	B3PW91
$\Delta H^\circ$	-45.6	-58.7	-47.6	-39.1
$E_{Akt.}$	7.8	34.7	17.5	18.9
$E_{Akt.}(zpe)$	5.0	31.5	14.8	16.1

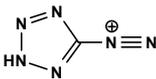
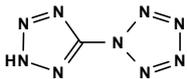
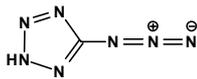
**Tabelle 50:** Reaktionsenthalpien der Zersetzung von 1*H*-Tetrazolpentazol zu 1*H*-Tetrazolazid sowie Aktivierungsenergien ohne und mit Nullpunktsschwingungsenergiekorrektur in kcal/mol.



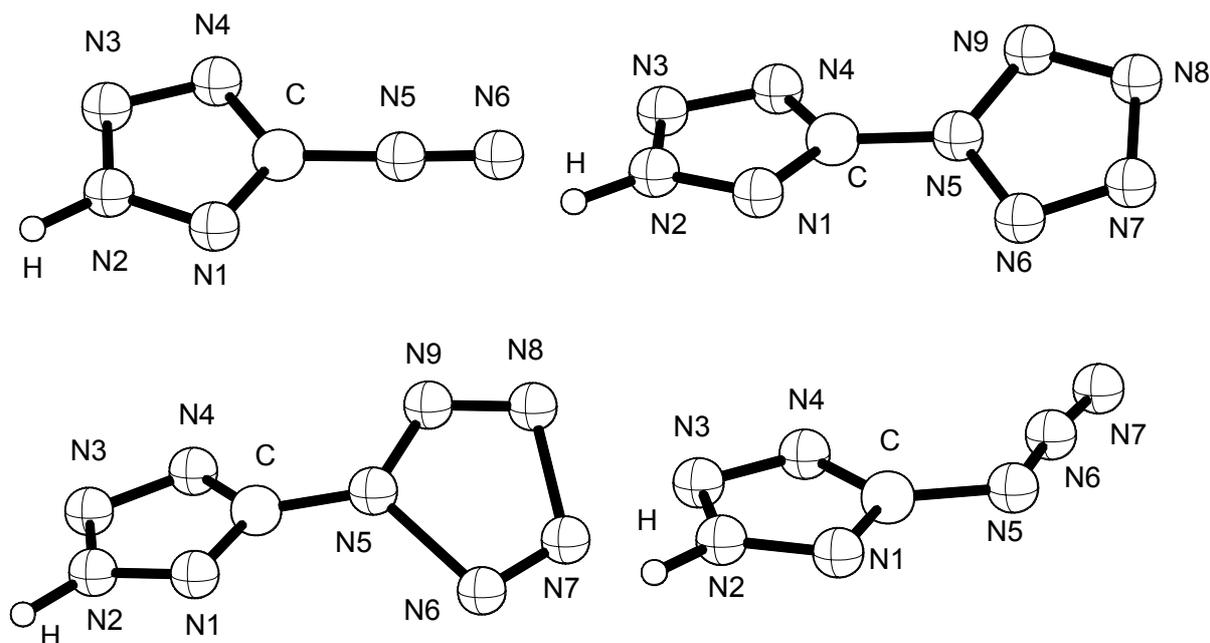
**Abbildung 64:** Strukturen der berechneten 1*H*-Tetrazolspezies auf B3PW91/6-311G(2df,2p) Niveau.

Ein Reaktionsschema zum Vergleich zwischen den 1*H*- und 2*H*-Isomeren ist in Abbildung 66 angegeben.

5.4.2 Zersetzung von 2*H*-Tetrazolpentazol

Symmetrie			ÜZ	
	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>
<b>PM3/VSTO-3G</b>				
<i>-E</i> [a.u.]	0.527562	0.353404	0.370230	0.263051
<i>zpe</i> [kcal/mol]	28.2	37.5	35.4	30.5
<i>ν<sub>l</sub></i> [cm <sup>-1</sup> ]	195.2	6.5	-324.4 <i>i</i>	68.2
<i>E<sub>rel</sub></i> [kcal/mol]	–	39.1	49.7	0.0
<b>HF/6-31G(d,p)</b>				
<i>-E</i> [a.u.]	364.744278	528.306880	528.250147	419.445282
<i>zpe</i> [kcal/mol]	32.1	49.9	40.7	35.3
<i>ν<sub>l</sub></i> [cm <sup>-1</sup> ]	207.3	33.8	-813.7 <i>i</i>	84.7
<i>E<sub>rel</sub></i> [kcal/mol]	–	51.6	87.2	0.0
<b>MP2/6-31G(d,p)</b>				
<i>-E</i> [a.u.]	365.842805	529.917691	529.889142	420.731748
<i>zpe</i> [kcal/mol]	28.4	38.9	36.1	32.0
<i>ν<sub>l</sub></i> [cm <sup>-1</sup> ]	173.3	41.2	-703.7 <i>i</i>	72.4
<i>E<sub>rel</sub></i> [kcal/mol]	–	43.5	61.4	0.0
<b>B3PW91/6-311G(2df,2p)</b>				
<i>-E</i> [a.u.]	366.768702	531.269248	531.239034	421.813062
<i>zpe</i> [kcal/mol]	28.9	39.9	37.0	32.3
<i>ν<sub>l</sub></i> [cm <sup>-1</sup> ]	189.0	33.3	-557.9 <i>i</i>	88.8
<i>E<sub>rel</sub></i> [kcal/mol]	–	36.2	55.2	0.0

**Tabelle 51:** Energien der 2*H*-Tetrazolspezies, die relative Energie von N<sub>2</sub> + N<sub>4</sub>HC-N<sub>3</sub> wurde auf 0 gesetzt.



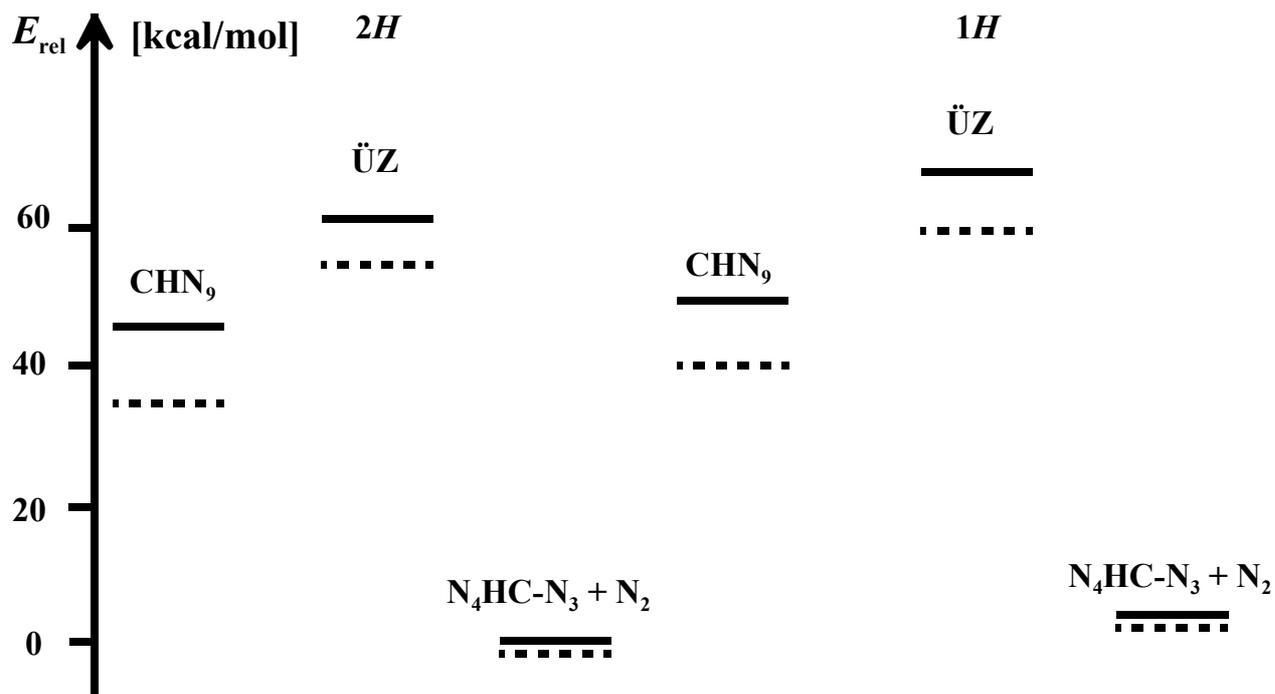
**Abbildung 65:** Strukturen der berechneten *2H*-Tetrazolspezies auf B3PW91/6-311G(2df,2p) Niveau.

Die *2H*-Tetrazolisomere haben niedrigere Energien als die *1H*-Tautomere. Am deutlichsten wirkt sich der Unterschied am Tetrazoldiazoniumion aus (17.4 / 14.8 kcal/mol (MP2 / B3PW91)). Das Pentazol und der Übergangszustand sind im *2H*-Isomer geringfügig energieärmer (Pentazol: 6.0 / 3.7; ÜZ: 5.6 / 3.8 kcal/mol (MP2 / B3PW91)). Die Energien der Tetrazolazidisomere unterscheiden sich nur noch geringfügig (3.4 / 2.3 kcal/mol (MP2/B3PW91)).

Die Reaktionsenergie der Zersetzung von *2H*-Tetrazolpentazol zu *2H*-Tetrazolazid ergibt nach Korrekturen für die Nullpunktschwingungsenthalpie, sowie für den translatorischen ( $\Delta U^{tr} = 3/2 RT$ ), rotatorischen ( $\Delta U^{rot} = 1 RT$ ) und den Arbeitsterm ( $p\Delta V = 1 RT$ ) die Reaktionsenthalpie:

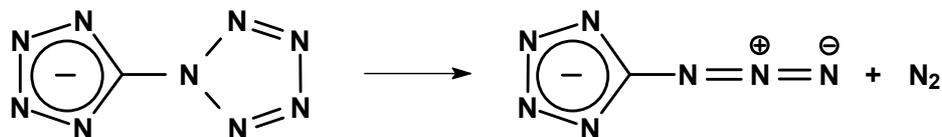
	PM3	HF	MP2	B3PW91
$\Delta H^\circ$	-40.2	-60.2	-45.2	-37.6
$E_{Akt.}$	10.6	35.6	17.9	19.0
$E_{Akt.}(zpe)$	8.5	26.4	15.1	16.1

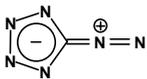
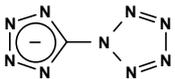
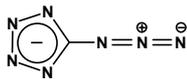
**Tabelle 52:** Reaktionsenthalpien der Zersetzung von *2H*-Tetrazolpentazol zu *2H*-Tetrazolazid sowie Aktivierungsenergien der Zersetzung ohne und mit Nullpunktschwingungsenergiekorrektur in kcal/mol.



**Abbildung 66:** Reaktionsschema der Zersetzung von 1*H*- und 2*H*-Tetrazolpentazol zu den entsprechenden 1*H*- und 2*H*-Tetrazolaziden und Stickstoff auf MP2/6-31G(d,p) (—) und B3PW91/6-311G(2df,2p) (---) Niveau, die relative Energie von 2*H*-Tetrazolazid und Stickstoff wurde auf 0 gesetzt.

## 4.5.3 Zersetzung des Pentazoltetrazolanions



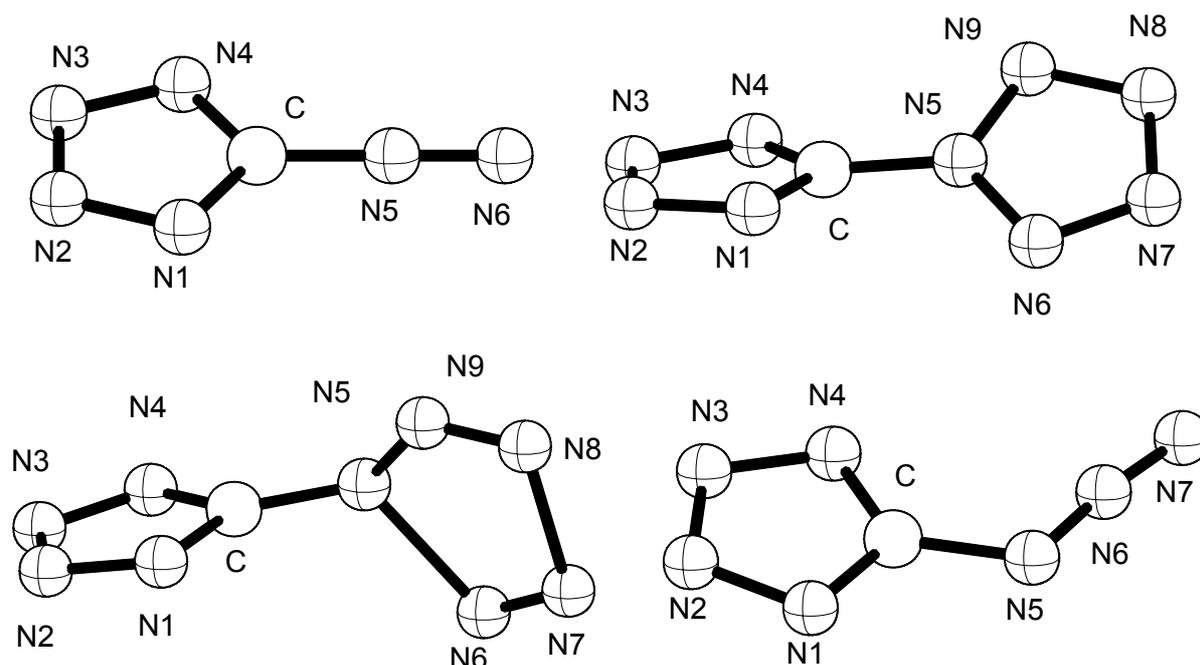
Symmetrie			ÜZ	
	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>
<b>PM3/VSTO-3G</b>				
<i>-E</i> [a.u.]	0.248524	0.229187	0.261522	0.166834
<i>zpe</i> [kcal/mol]	21.1	31.0	28.6	23.7
<i>v</i> <sub>1</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	184.9	4.9	-180.5 <i>i</i>	36.2
<i>Erel</i> [kcal/mol]	-	21.6	41.9	0.0
<b>HF/6-31G(d,p)</b>				
<i>-E</i> [a.u.]	364.393419	527.788739	527.719021	418.898732
<i>zpe</i> [kcal/mol]	22.5	35.0	31.5	26.3
<i>v</i> <sub>1</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	192.0	37.8	-186.9 <i>i</i>	13.0
<i>Erel</i> [kcal/mol]	-	33.8	77.5	0
<b>MP2/6-31G(d,p)</b>				
<i>-E</i> [a.u.]	365.503926	529.406305	529.369416	420.193195
<i>zpe</i> [kcal/mol]	19.6	30.3	27.8	23.3
<i>v</i> <sub>1</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	146.9	45.1	-184.0 <i>i</i>	61.2
<i>Erel</i> [kcal/mol]	-	26.4	49.6	0
<b>B3PW91/6-311G(2df,2p)</b>				
<i>-E</i> [a.u.]	366.432526	530.752970	530.713010	421.271237
<i>zpe</i> [kcal mol <sup>-1</sup> ]	20.1	30.9	28.3	23.7
<i>v</i> <sub>1</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	180.6	41.0	-552.7 <i>i</i>	80.9
<i>Erel</i> [kcal mol <sup>-1</sup> ]	-	20.2	45.3	0

**Tabelle 53:** Energien der Tetrazolatspezies, die relative Energie für N<sub>2</sub> + [N<sub>4</sub>HC-N<sub>3</sub>] wurde auf 0 gesetzt.

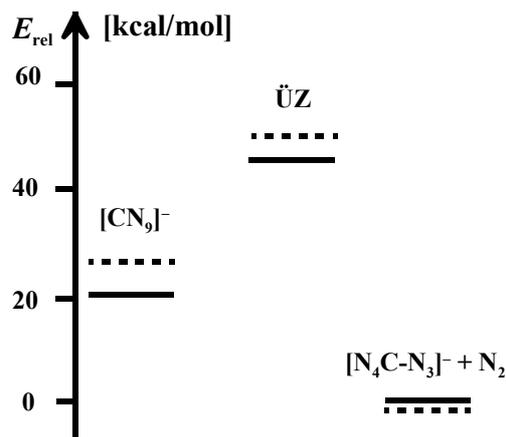
Die Reaktionsenergie der Zersetzung von Pentazoltetrazolat zu Azidotetrazolat ergibt nach Korrekturen für die Nullpunktsschwingungsenthalpie, sowie für den translatorischen ( $\Delta U^{tr} = 3/2 RT$ ), rotatorischen ( $\Delta U^{rot} = 1 RT$ ) und den Arbeitsterm ( $p\Delta V = 1 RT$ ) die Reaktionsenthalpie:

	PM3	HF	MP2
$\Delta H^\circ$	-23.0	-39.2	-28.2
$E_{Akt.}$	20.3	43.7	23.1
$E_{Akt.}(zpe)$	17.9	40.2	20.6

**Tabelle 54:** Reaktionsenthalpien der Zersetzung von Pentazoltetrazolat zu Azidotetrazolat sowie Aktivierungsenergie der Zersetzung ohne und mit Nullpunktsschwingungsenergiekorrektur in kcal/mol.



**Abbildung 67:** Strukturen der berechneten anionischen Tetrazolspezies auf B3PW91/6-311G(2df,2p) Niveau, der Übergangszustand der Zersetzung wurde auf MP2/6-31+G(d,p) Niveau berechnet.



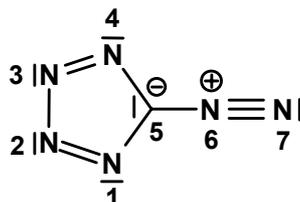
**Abbildung 68:** Reaktionsschema der Zersetzung von Pentazoltetrazolat zu Azidotetrazolat und Stickstoff MP2/6-31G(d,p) (—) und B3PW91/6-311G(2df,2p) (---) Niveau, die relative Energie von Azidotetrazolat und Stickstoff wurde auf 0 gesetzt.

Alle drei in Frage kommenden Isomere zeigen ähnliches Verhalten. Die *2H*-Tetrazolisomere sind gegenüber den *1H*-Tetrazolisomeren in der Gasphase bevorzugt. Sowohl die Reaktionsenthalpien als auch die Aktivierungsenergien auf MP3 und HF Niveau zeigen große Unterschiede zu den auf MP2 und B3PW91 Niveau berechneten Werten. Dieser Befund ist nicht überraschend, da die gebührende Berücksichtigung der Elektronenkorrelation für Übergangszustände und für Reaktionen, die unter Bindungsdissoziation verlaufen, noch wichtiger ist als zur Berechnung von Grundzuständen.

Die Aktivierungsenergien für den Zerfall der beiden protonierten Isomere unterscheiden sich kaum und liegen auf MP2-Niveau bei ca. 15 kcal/mol, auf B3PW91-Niveau bei ca. 16 kcal/mol. Die Berechnung der Aktivierungsenergie für den Zerfall des deprotonierten Pentazoltetrazolats liegt auf MP2-Niveau mit 23.9 kcal/mol etwas höher als bei den protonierten Verbindungen (17.3 (*1H*) und 17.9 (*2H*) kcal/mol).

Als Konsequenz ergibt sich, dass ein Tetrazolpentazolmolekül bei tiefen Temperaturen in der Praxis beobachtbar sein sollte.

Für das neutrale Diazotetrazolat sowie für das Pentazoltetrazolanion wurden NBO-Analysen durchgeführt, wobei die stark delokalisierten Strukturen berücksichtigt wurden.



**Abbildung 69:** Natürliche Lewisstruktur aus der NBO-Analyse von  $N_4C-N_2$ .

Formal hat der Tetrazolring 6  $\pi$  Elektronen mit einem am Kohlenstoff lokalisierten freien Elektronenpaar. Die Stickstoffatome der Diazoniumgruppe bilden eine Dreifachbindung. Die Struktur gibt eine Standard-VB-Struktur wieder, alle Atome gehorchen der Lewis-Langmuir Oktettregel.

Natürliche Bindungorbitale (NBO's) beschreiben die kovalenten Effekte eines Moleküls im Einklang mit seiner „natürlichen“ Lewis-Struktur. Die wichtigsten nicht-kovalenten Beiträge in Diazotetrazol sind die zwei Arten der  $\pi$  Delokalisierung (negative Hyperkonjugation). Diese Wechselwirkungen führen zu einem Transfer von Elektronendichte von dem freien p-Elektronenpaar des Kohlenstoffs in die freien, antibindenden  $\pi^*$  (N1-N2) und  $\pi^*$  (N3-N4) Orbitale. Dadurch werden die N1-N2 und N3-N4 Bindung geschwächt während die C5-N4 und C5-N4 Bindungen gestärkt werden. Zusätzlich kommt es zu einem Elektronentransfer von dem freien Kohlenstoff p-Elektronenpaar in das antibindende N6-N7  $\pi^*$  Orbital. Eine schwächerer, aber nicht unwichtiger Elektronentransfer findet zwischen den  $\pi$  (N1-N2) und  $\pi$  (N3-N4) Orbitalen und dem freien  $\pi$  Elektronenpaar des Kohlenstoffs statt. Diese Wechselwirkungen äußern sich in einem stark unterbesetzten freien Elektronenpaar (C5) (1.237 e) sowie in unterbesetzten  $\pi$  (N1-N2) und  $\pi$  (N3-N4) Orbitalen mit jeweils 1.858 Elektronen. Dementsprechend sind die antibindenden Orbitale  $\pi^*$  (N1-N2) und  $\pi^*$  (N3-N4) mit jeweils 0.40 Elektronen und das antibindende  $\pi^*$  (N6-N7) Orbital mit 0.20 Elektronen besetzt.

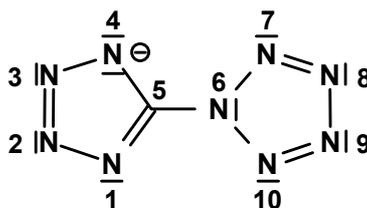


Abbildung 70: Natürliche Lewisstruktur aus der NBO-Analyse von Pentazotetrazolat.

Im Tetrazolpentazolat haben sowohl der Tetrazol- als auch der Pentazolring formal 6  $\pi$  Elektronen. Fünf Orbitale sind stark unterbesetzt:  $\pi$  (N2-N3) (1.887  $e$ ),  $\pi$  (N1-C5) (1.834  $e$ ),  $\pi$  (N7-N8) (1.862  $e$ ),  $\pi$  (N9-N10) (1.887  $e$ ) und ein freies p-Elektronenpaar von N4 mit 1.257  $e$ . Dementsprechend sind vier antibindende Orbitale teilweise gefüllt:  $\pi^*$  (N2-N3) (0.475  $e$ ),  $\pi^*$  (N1-C5) (0.511  $e$ ),  $\pi^*$  (N7-N8) (0.400  $e$ ) und  $\pi^*$  (N9-N10) (0.400  $e$ ). Die stärksten intramolekularen Wechselwirkungen (negative Hyperkonjugationen) im NBO-Bild sind:

p-LP(N4)  $\rightarrow$   $\pi^*$  (N2-N3); s-LP(N6)  $\rightarrow$   $\pi^*$  (N7-N8); s-LP(N6)  $\rightarrow$   $\pi^*$  (N9-N10);  $\pi^*$  (N2-N3)  $\rightarrow$   $\pi^*$  (N1-C5).

Es muss jedoch betont werden, dass eine einfache NBO-Analyse der Bindungssituation in einem stark delokalisierten, aromatischen  $\pi$  System nicht gerecht wird. Die Bindungssituation wird durch folgende Resonanz wesentlich besser beschrieben:

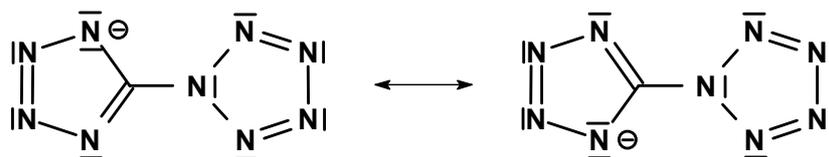
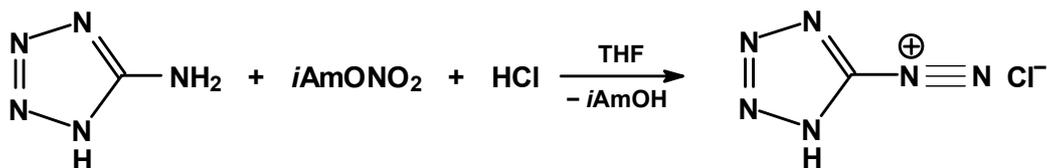


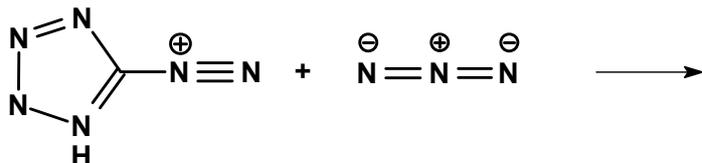
Abbildung 71: Resonanzstrukturen von Pentazoltetrazolat.

## 5.2 Synthese



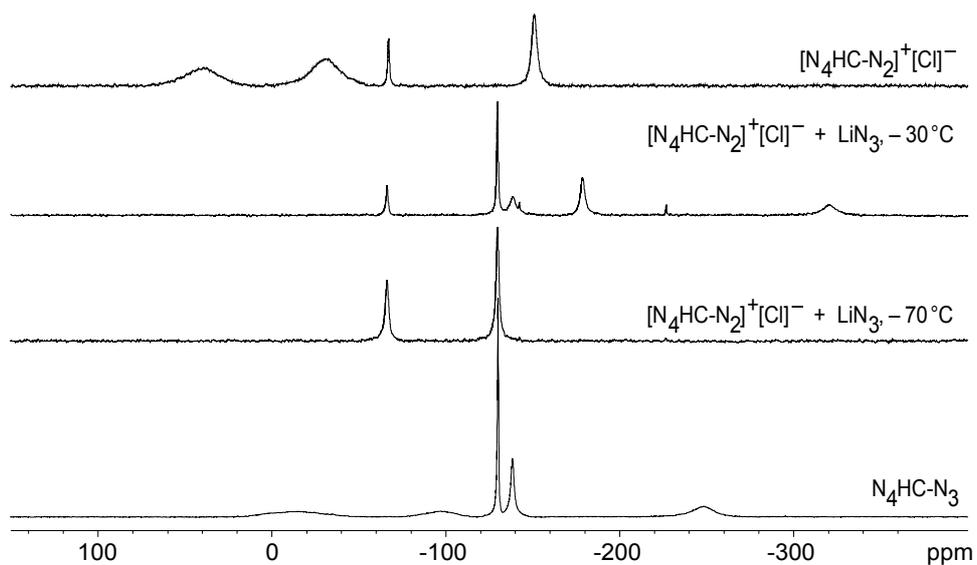
Die Synthese von Tetrazoldiazoniumchlorid **71** erfolgte nach einer Literaturvorschrift aus 5-Aminotetrazol und *iso*-Amylnitrit in einer Mischung aus THF und konzentrierter HCl bei 0 °C. Der Vorteil dieser Methode ist, dass **71** mit Ether extrahiert werden kann. Die

Isolierung von **71** war mit Problemen behaftet. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nur einmal, **71** als Feststoff zu isolieren, ansonsten erfolgten Explosionen. Lagerung in Methanol bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  führte zu farblosen Nadeln. Nach kurzer Entfernung des Gefäßes aus dem Kältebad explodierte **71** kurz nachdem das Gefäß sich wieder im Kältebad befand, ohne ersichtlichen Grund. Die Handhabung von reinem **71** ist fast unmöglich, da es bereits bei kleinen Temperaturänderungen explodieren kann. Daher wurde bei weiteren Umsetzungen der Etherextrakt verwendet und die Menge an Diazoniumtetrazolat geschätzt.



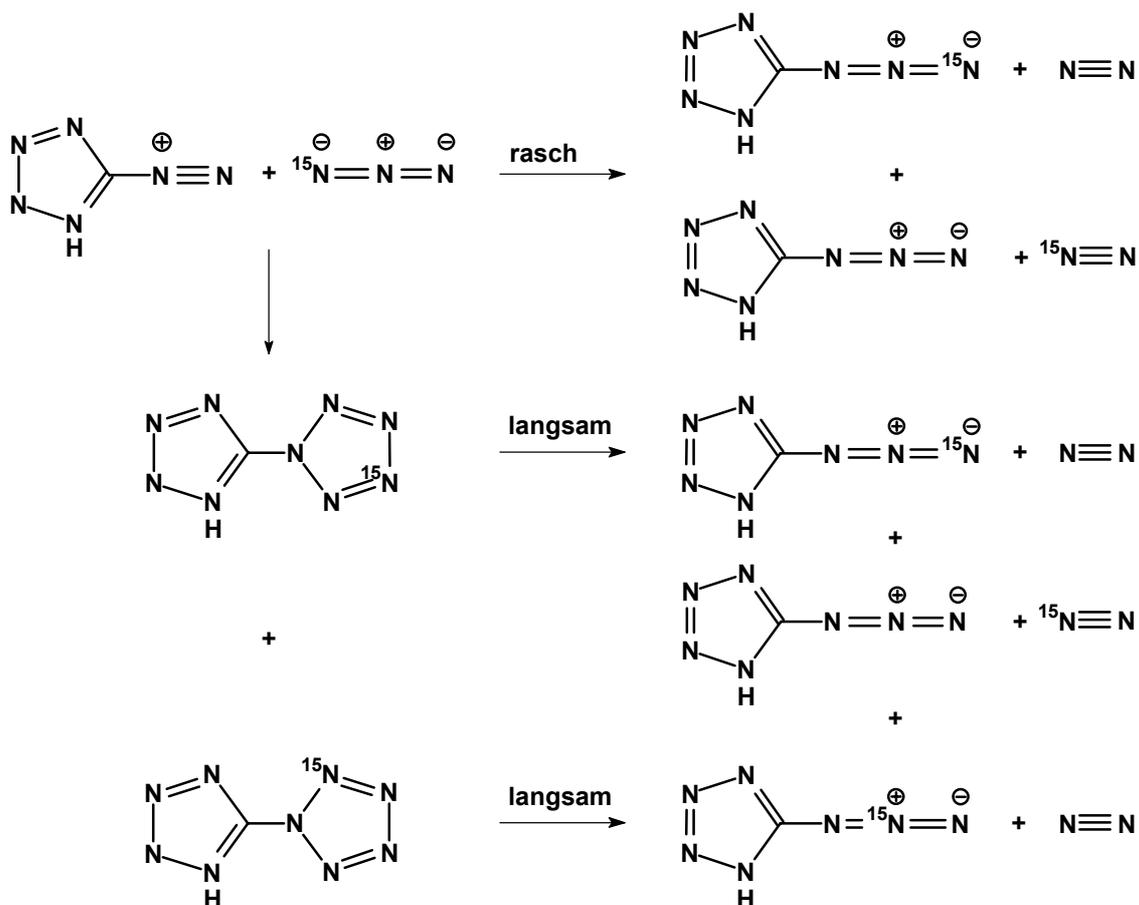
Die Reaktion wurde mit einer etherischen Lösung von **71** und einer Lösung von Lithiumazid in Methanol durchgeführt. Die Umsetzung bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ergab sofort eine heftige Gasentwicklung. Nach einigen Vorversuchen war klar, dass die Reaktion nur bei sehr tiefen Temperaturen ohne sofortige Stickstoffentwicklung abläuft. Leider gelang es nicht, analog zu Ugi et al. [179] einen Feststoff durch Zugabe eines unpolaren Lösungsmittels auszufällen.

Bei der Durchführung der Reaktion bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  zeigte das  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum mehrere Signale, die unter anderem von einem kovalenten Azid stammen. Es war kein Eduktsignal mehr zu beobachten. Bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  waren nur zwei Signale vorhanden. Das Signal bei  $\delta = -135$  wird Tetrazolazid zugeordnet, die anderen beiden Stickstoffatome von Tetrazolazid sind wegen zu geringer Konzentration der Probe nicht zu sehen. NMR-spektroskopische Untersuchungen an Phenylpentazolen haben gezeigt, [180] dass das Kohlenstoffgebundene Pentazolstickstoffatom von Phenylazid im  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum ein Signal bei  $\delta = -70$  hat. Das Signal bei  $\delta = -66$  stammt von Distickstoff, eine Aussage über die Existenz eines Pentazols ist aus diesen Spektren nicht möglich.



**Abbildung 72:**  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektren von Tetrazoldiazoniumchlorid, Tetrazolazid sowie den Reaktionslösungen von Tetrazoldiazoniumchlorid und Lithiumazid bei  $-30^\circ\text{C}$  und  $-70^\circ\text{C}$ .

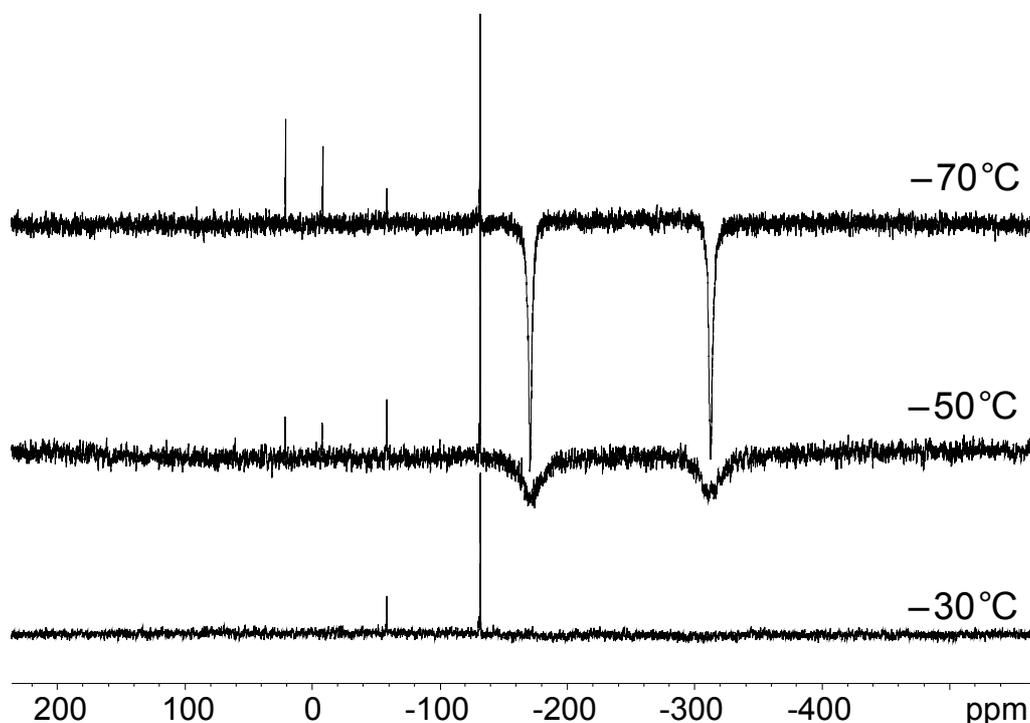
Die Reaktion wurde mit  $^{15}\text{N}_\alpha$  markiertem Lithiumazid wiederholt.



**Abbildung 73:** Reaktionsschema der Reaktion von Tetrazoldiazoniumionen mit  $^{15}\text{N}_\alpha$ -markierten Azidionen.

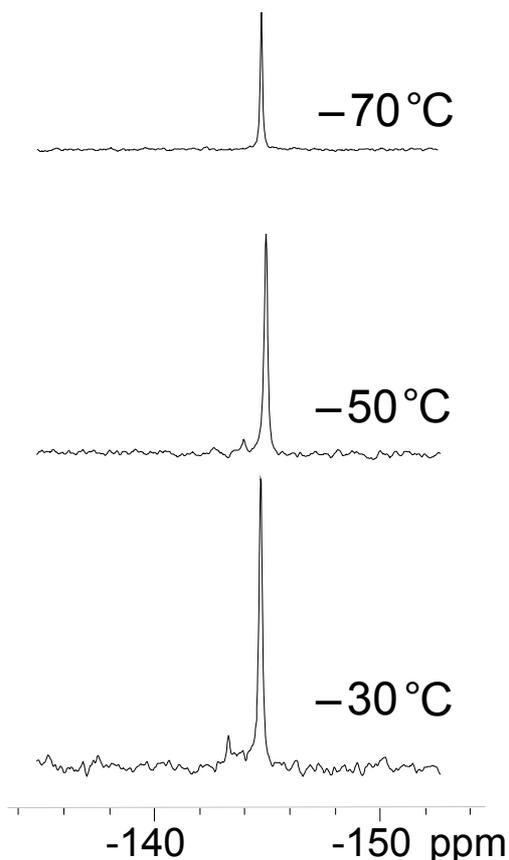
Analog zur Darstellung von Phenylpentazolen sollte auch hier eine Hauptreaktion stattfinden, in der am endständigen Azidstickstoff  $^{15}\text{N}$  markiertes Tetrazolazid und  $^{15}\text{N}$  markierter Stickstoff entstehen können. Tetrazolpentazol kann in einer Nebenreaktion entstehen. Es würden zwei unterschiedlich markierte Pentazolisomere entstehen, deren Zerfall zwei unterschiedlich markierte Tetrazolisomere erzeugt würde. Das aus dem Zerfall von Tetrazolpentazol hervorgehende Tetrazolazid wäre einmal am endständigen, einmal am mittleren Stickstoff markiert.

Die  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren zeigen bei  $-80^\circ\text{C}$  zwei Signale bei  $\delta = 325.2$  ( $\text{HN}\underline{\text{N}}\text{N}$ ) und  $\delta = 185.5$  ( $\text{HN}\underline{\text{N}}\underline{\text{N}}$ ), die von  $\text{HN}_3$  stammen und bei  $-30^\circ\text{C}$  wieder verschwinden, da hier die Reaktion abgeklungen ist.  $\text{HN}_3$  wird durch die Abspaltung von  $\text{HCl}$  aus dem sauren Tetrazoldiazoniumchlorid gebildet. Die NMR Spektren wurden  $^1\text{H}$ -entkoppelt, da der NOE Effekt wie unter 1.3.2 die Signalintensitäten erhöhen kann. Aufgrund der unterschiedlichen Auswirkungen des NOE-Effekts auf die Intensität der beiden Signale sind die Intensitäten nicht gleich. Das Signal bei  $\delta = -144.7$  wird dem endständigen Stickstoffatom von Tetrazolazid zugeordnet. Eine Primärreaktion, wie von Huisgen berichtet, [178] ist verantwortlich für dieses starke Signal. Das Signal bei  $\delta = -71.8$  wird Distickstoff zugeordnet. Desweiteren sind noch zwei Signale bei  $\delta = -29.7$  und  $\delta = 7.7$  vorhanden, die bei  $-50^\circ\text{C}$  zugunsten des Distickstoffsignals an Intensität verlieren.



**Abbildung 74:**  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Reaktionslösung von Tetrazoldiazoniumchlorid, die Reaktionslösung wird von  $-70^\circ\text{C}$  auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmt.

Bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist das Erscheinen eines kleinen Signals bei  $\delta = -143.4$  (Abbildung 75) neben dem Signal des endständigen Tetrazolstickstoffatoms zu erkennen, das bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  an Intensität gewinnt. Dieses Signal wird dem mittleren Tetrazolstickstoffatom zugeordnet. Die Literaturwerte von Tetrazolazid in DMSO sind  $\delta = -146.5$  ( $\text{N}_4\text{HC-NNN}$ ) und  $\delta = -145.7$  ( $\text{N}_4\text{HC-NNN}$ ). [65] Die Signale beider Stickstoffatome liegen sehr nahe beieinander, die Verschiebung zu etwas tieferem Feld ist auf das unterschiedliche Lösungsmittel zurückzuführen.



**Abbildung 75:** Signale von Tetrazolazid.

Daraus folgt, dass die Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid über eine Zwischenstufe verläuft, die bei sehr tiefen Temperaturen wieder zerfällt. Beim Zerfall entstehen Stickstoff und ein am mittleren Azidstickstoff markiertes Tetrazolazid.

Die Signale, die bei ähnlichen Verschiebungen wie die Literaturwerte der  $\text{N}_\beta$  und  $\text{N}_\gamma$  Stickstoffatome der Phenylazide erscheinen, sowie der Nachweis der beiden verschieden markierten Tetrazolazidisomere lassen den Schluß zu, dass bei der Reaktion Tetrazolpentazol Zwischenstufe auftritt und hier beobachtet wurde.

## C Zusammenfassung

### 1 Hydraziniumazide

In dieser Arbeit wurde untersucht, ob die Eigenschaften von Hydraziniumazid durch Einführung organischer Substituenten verbessert werden können.

Die Hydraziniumazidderivate wurden aus den jeweiligen wasserfreien, substituierten Hydrazinen und einer wasserfreien Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether dargestellt, die aus der Reaktion von Tetrafluoroborsäureetherat mit Natriumazid gewonnen wurde.

Hydraziniumazid ist ein Addukt der schwachen Säure  $\text{HN}_3$  ( $\text{pK}_s = 4.92$ ) mit Hydrazin. Zwischen den Hydrazinium- und Azidionen treten starke Wasserstoffbrückenbindungen auf. Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen ist entscheidend für die Eigenschaften der jeweiligen Verbindungen. Die Leichtflüchtigkeit sowie die Hygroskopie von Hydraziniumazid und seinen Derivaten lassen sich auf die Stärke und Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen zurückführen. Die Einführung organischer Substituenten schwächt die Bindung zwischen Azidionen und Hydraziniumionen bereits dadurch, dass weniger NH Wasserstoffatome, die Wasserstoffbrückenbindungen bilden können, vorhanden sind. Je mehr Substituenten vorhanden sind, desto schwächer ist somit die Bindung zwischen Hydrazin und  $\text{HN}_3$ . Der Schmelzpunkt der Hydraziniumazide ist eine gute Beschreibungsgröße für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen und damit die Stärke des Hydrazin- $\text{HN}_3$  Addukts. Dies kann an den sinkenden Schmelzpunkten der methylierten Verbindungen Methylhydraziniumazid (**3**), *N,N*-Dimethylhydraziniumazid (**4**), *N,N'*-Dimethylhydraziniumazid (**5**), und *N,N,N'*-Trimethylhydraziniumazid (**6**) überprüft werden. Die organischen Substituenten lieferten während der Explosion keine Energiebeiträge, da sie entweder zum Kohlenwasserstoff oder zum organylsubstituierten Amin reagierten. Daher sinkt der Anteil an aktiver Masse mit zunehmendem Substitutionsgrad. Erstaunlicherweise explodierten aber die flüssigen di-, tri- und tetramethylierten Verbindungen **4-7** bei Erwärmung heftiger als das monomethylierte **3**. Dies ist auf die schwache Bindung von  $\text{HN}_3$  in diesen Verbindungen zurückzuführen. Es wurde zuerst  $\text{HN}_3$  abgespalten, das dann explodierte.

Es wurde versucht, die Bindung zwischen Hydrazinium- und Azidionen durch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen mit weiteren NH und OH Protonen in 2-Hydroxyethylhydrazin und Ethylendihydrazin zu stärken. Aus der Reaktion dieser Hydrazinderivate mit  $\text{HN}_3$  wurden keine Feststoffe, sondern zähflüssige Produkte, die nicht die stöchiometrische Menge  $\text{HN}_3$  enthielten, isoliert.

Der Einbau eines Hydrazinstickstoffatoms in Ringsysteme führt zur Erhöhung der Basizität des Stickstoffatoms. Stärkere Hydrazin- $\text{HN}_3$  Addukte sollten sich ergeben. Dies wird dadurch belegt, dass der Schmelzpunkt der *N,N*-dimethylierten Verbindungen *N,N*-Dimethylhydraziniumazid (**4**) und *N*-Amino-1-azoniacyclohexanazid (**18**) im Sechsringsystem **18** um 50 °C höher ist. Das Siebenringsystem *N*-Amino-1-azoniacycloheptanazid (**19**) zeigt ebenfalls eine Erhöhung des Schmelzpunktes von 18 °C gegenüber **4**. Die Erhöhung ist geringer als bei **18**, da in Siebenringsystemen die Basizitätserhöhung des Ringstickstoffatoms niedriger ist als in Sechsringsystemen. Das bei *N*-Amino-1-azonia-4-oxacyclohexanazid (**20**) im Ringsystem vorhandene Sauerstoffatom zeigt keine Auswirkungen auf den Schmelzpunkt. **20** spaltete jedoch während längerer Lagerung eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe ab, Morpholiniumazid (**21**) wurde erhalten. Auch bei den *N,N'*-dimethylierten Verbindungen *N,N'*-Dimethylhydraziniumazid **5**, *N,N'*-Diethylhydraziniumazid (**22**), Pyrazolidiniumazid (**23**) und Hexahydropyridaziniumazid (**24**) wurde eine Erhöhung des Schmelzpunktes durch Einbinden des Hydrazinmoleküls in ein Ringssystem festgestellt. Während die offenkettigen Azide **5** und **22** erst unterhalb Raumtemperatur fest wurden, waren die Ringsysteme **23** und **24** bei Raumtemperatur fest. Diorganylsubstituierte Hydraziniumazide sind nicht praktisch anwendbar, da zu viele organische Substituenten vorhanden sind, die die Explosion hemmen. Während der Explosion entstanden große Mengen an organischen Nebenprodukten, vor allem Organylamine. Ein weiterer Nachteil ist die Oxidationsempfindlichkeit der Alkylhydrazine, die sich in den Azidderivaten wiederfindet.

Die Verbindungen *N,N,N',N'*-Tetramethylhydraziniumazid-tetramethylhydrazinat (**7**) und Phenylhydraziniumazid-phenylhydrazinat (**14**) sind Grenzfälle. Bei der Reaktion mit  $\text{HN}_3$  bildeten sich Dimere der Hydrazine, an die das Azidion über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden ist.

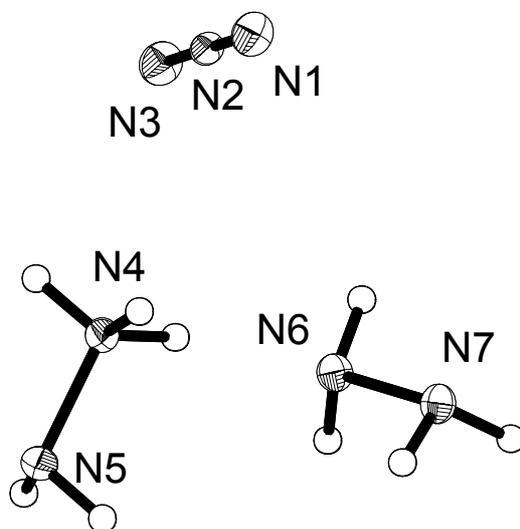
Es war nicht möglich, aus einem festen, substituierten Hydrazin das Addukt mit  $\text{HN}_3$  zu bilden, da bei der Entfernung des Lösungsmittels immer das substituierte Hydrazin ausfiel.

Substituierte Hydrazine mit einem permethylierten Stickstoffatom ergaben Hydraziniumazidderivate, die nicht mehr flüchtig, aber sehr hygroskopisch sind. Sie wurden aus der Umsetzung der jeweiligen Hydraziniumiodide mit Silberazid erhalten. *N,N,N*-Trimethylhydraziniumazid (**8**), *N,N,N,N'*-Tetramethylhydraziniumazid (**9**) und Pentamethylhydraziniumazid (**10**) haben Schmelzpunkte um 180 °C. Die Anzahl der Methylgruppen wirkt sich hier nicht auf den Schmelzpunkt aus. **8-10** explodierten aufgrund

der vielen organischen Substituenten nur schwach, bei der Explosion entstanden größere Mengen Trimethylamin.

Günstige Auswirkung auf die Eigenschaften von Hydraziniumazid hat die Adduktbildung mit einem weiteren Molekül Hydrazin. Hydraziniumazidhydrazinat (**2**) ist nicht mehr hygroskopisch, wesentlich weniger flüchtig und die Empfindlichkeit gegenüber Schlag, Reibung und Temperaturerhöhung sinkt. Der Schmelzpunkt ist mit 65 °C allerdings noch niedriger als der Schmelzpunkt von Hydraziniumazid mit 75 °C. Ein weiterer Nachteil ist, dass bei der Explosion mehr Ammoniak entsteht als bei Hydraziniumazid.

Als Beispiel ist hier die Struktur von Hydraziniumazidhydrazinat (**2**) abgebildet, die Strukturen vieler anderer Hydraziniumazide finden sich in Kapitel 1.

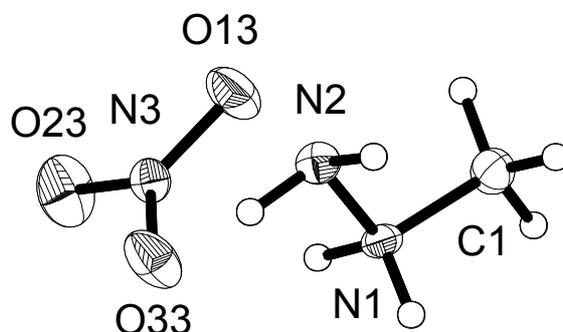


**Abbildung 76:** Kristallstruktur von Hydraziniumazid-hydrazinat (**2**) als ORTEP-Plot, die thermischen Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit.

## 2 Methylierte Hydraziniumnitrate

In Raketentriebwerken werden Methylhydrazin oder *N,N*-Dimethylhydrazin und  $N_2O_4$  eingesetzt. Bei der unvollständigen Verbrennung können Ablagerungen der jeweiligen Ammonium- und Hydraziniumnitrate gebildet werden. Die mono- und *N,N*-dimethylierten Ammonium- und Hydraziniumnitrate wurden hergestellt und ihre Eigenschaften überprüft. Sowohl Methylhydrazinium- (**27**) als auch *N,N*-Dimethylhydraziniumnitrat (**28**) sind sehr hygroskopische Substanzen. Wasser konnte aus den Hydraziniumnitraten nicht im Vakuum entfernt werden. Daher wurden **27** und **28** aus den wasserfreien, methylierten Hydrazinen und wasserfreier Salpetersäure bei  $-78$  °C hergestellt. Die Hydraziniumnitrate zersetzten sich bei leicht erhöhter Temperatur (60 °C) bereits langsam zu den jeweiligen Ammoniumnitraten.

Die Strukturen von Methylhydraziniumnitrat (**27**) und Dimethylhydraziniumnitrat (**28**) wurden bestimmt, die Struktur von Methylhydraziniumnitrat (**27**) ist hier als Beispiel angegeben.



**Abbildung 77:** Kristallstruktur von Methylhydraziniumnitrat (**27**) als ORTEP-Plot, die thermischen Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit.

Die Zersetzung der Ammonium- und Hydraziniumnitrats bei hoher Temperatur erfolgte nicht vollständig. Während die Ammoniumnitrats größere Mengen  $\text{NO}_2$  ergaben, wurden bei den Hydraziniumnitrats nur Produkte einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung, z.B.  $\text{NO}$ , nachgewiesen. Auch kleine Mengen Methylazid wurden gefunden. Während der durchgeführten Test ist es nicht gelungen, die Nitrats zur Explosion zu bringen. Beim starken Erhitzen der Hydraziniumnitrats **27** und **28** fand nur eine Zersetzung, keine Explosion statt.

### 3 Reaktionen mit *cis*-Hyponitrit

Die in der Literatur erwähnten Verbindungen mit *cis*-Hyponitritanionen wurden entweder durch Kupplung von zwei  $\text{NO}$  Molekülen an einem Metallzentrum oder durch Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}$  mit Natriumoxid erhalten. In dieser Arbeit ist es nicht gelungen, aus Reaktionen des *cis*-Hyponitrits neue Verbindungen zu isolieren, es wurde immer die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  beobachtet. Die theoretische Untersuchung der Zersetzung der einfach protonierten Verbindung  $\text{cis-HN}_2\text{O}_2^-$  ergab eine niedrige Aktivierungsbarriere von 11.9 kcal/mol (MP2/6-31+G(d,p)) für die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{OH}^-$  in der Gasphase. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass vor allem das  $\text{OH}^-$ -Ion in einem Lösungsmittel gegenüber der Gasphase beträchtlich stabilisiert wird, so dass die Aktivierungsenergie in Lösung noch niedriger liegen dürfte.

Dies erklärt die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$ , die bei allen durchgeführten Experimenten, selbst bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet wurde. Eine Isolierung der *cis*-hyposalpetrigen Säure kann

daher wahrscheinlich nicht aus Lösung erfolgen, da sich die einfach protonierte Verbindung sofort zu  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{OH}^-$  zersetzt.

Ein Stickstoffoxid  $\text{N}_6\text{O}_4$ , das aus der Reaktion von Natrium-*cis*-hyponitrit mit Tetrafluorhydrazin entstehen kann, hat nur bei der Berechnung auf PM3 und HF Niveau ein Minimum. Bei stärkerer Berücksichtigung der Elektronenkorrelation auf B3LYP oder MP2 Niveau wurden keine Minima auf der Energiehyperfläche gefunden.

#### 4 Verbindungen mit 5,5'-Azotetrazolat

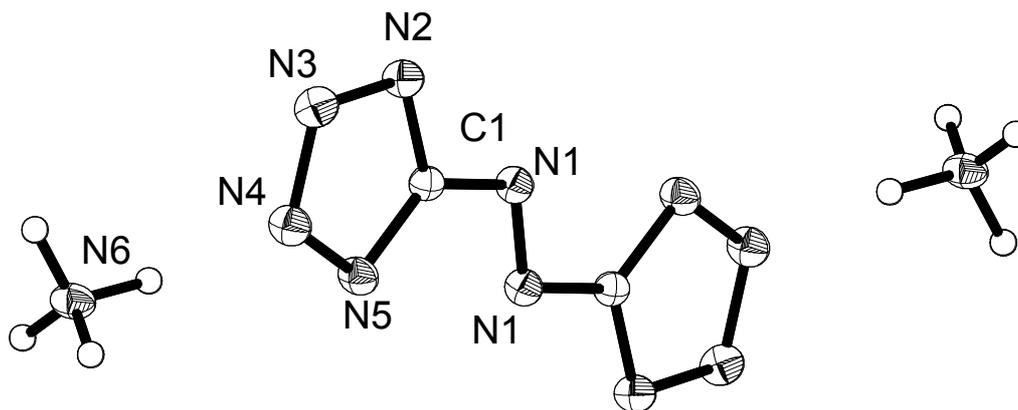
Das 5,5'-Azotetrazolat enthält bereits 5 Mol Stickstoff. Durch Kombination mit Kationen von Stickstoffbasen, vor allen Hydraziniumkationen, können Verbindungen erhalten werden, die pro Formeleinheit viele Mole Gas erzeugen. Der Hauptbestandteil der Explosionsgase ist Stickstoff. Hydraziniumverbindungen bilden zusätzlich Wasserstoff, was für hohe Detonationsgeschwindigkeiten sorgt. Verbindungen, die große Mengen Stickstoff erzeugen, werden für Gasgeneratoren in automatischen Feuerlöschsystemen, Airbags und Rettungswesten gesucht. Ein Vorteil der Salze von 5,5'-Azotetrazolat mit Stickstoffbasen ist, dass sie gegenüber Schlag und Reibung relativ unempfindlich sind, was für eine Anwendung wichtig ist. Das empfindlichste Salz ist das Ammoniumsalz, das im Fallhammertest in der Literatur bei 4.4 kg bei einer Fallhöhe von 50 cm explodierte. [130]

5,5'-Azotetrazol ist im Gegensatz zu  $\text{HN}_3$  eine starke Säure und zerfiel bei Raumtemperatur innerhalb einer Minute vollständig zu Tetrazolhydrazin. Die freie Säure kann bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt und bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Wochen gelagert werden. Aus Methanol kristallisierte 5,5'-Azotetrazol mit zwei Molekülen Kristallwasser (**70**). 5,5'-Azotetrazolatsalze sind jedoch stabil.

Die Synthese von 5,5'-Azotetrazolatsalzen erfolgte durch Umsetzung von Sulfaten der entsprechenden Kationen mit Barium-5,5'-azotetrazolat.

Die Stabilität von 5,5'-Azotetrazolatsalzen mit protonierten Stickstoffbasen ist davon abhängig, wie leicht das Proton von der Stickstoffbase auf das 5,5'-Azotetrazolat übertragen werden kann. Dies kann an den Ammoniumsalzen Diammonium-5,5'-azotetrazolat (**45**), Bis-methylammonium-5,5'-azotetrazolat (**46**), Bis-dimethylammonium-5,5'-azotetrazolat (**47**), Bis-trimethylammonium-5,5'-azotetrazolat (**48**) und den Hydraziniumsalzen Hydrazinium(2+)-5,5'-azotetrazolat (**51**), Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat (**53**), Bis-methylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (**54**), Bis-*N,N*-dimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (**55**) und Bis-*N,N'*-dimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (**56**) abgelesen werden. Je mehr Methylgruppen vorhanden waren, desto tiefer

waren die Zersetzungstemperatur der Salze. Waren keine  $\text{NH}^+$  Gruppen in den Kationen vorhanden, z.B. in Bis-tetramethylammonium-5,5'-azotetrazolat (**49**) und Bis-*N,N,N*-trimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (**57**), so erfolgte die Zersetzung über einen anderen Mechanismus, der wahrscheinlich umgekehrt zur Bildung der Tetrazolringe verläuft und erst bei höheren Temperaturen stattfindet. Die Synthese von 5,5'-Azotetrazolatsalzen mit protonierten Stickstoffbasen kann bei Raumtemperatur nur in Wasser als Lösungsmittel stattfinden. In organischen Lösungsmitteln erfolgte eine Zersetzung des Azotetrazolations.



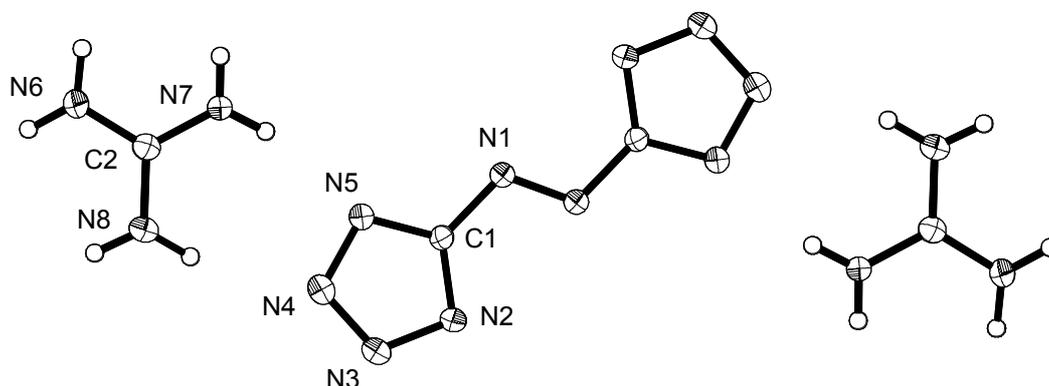
**Abbildung 78:** Kristallstruktur von Diammonium-5,5'-azotetrazolat (**45**) als ORTEP-Plot, die thermischen Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit.

Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat (**53**) ist eine neue hochenergetische Verbindung, die alle Anforderungen für einen modernen Sprengstoff erfüllt. Die hohe Standardbildungsenthalpie von 264 kcal/mol (ber.), die bei der Detonation freigesetzt wird sowie die bei der Detonation gebildeten großen Mengen Wasserstoff sorgen für eine gute Detonationsgeschwindigkeit von 6330 m/s. Der größte Nachteil von **53** ist die niedrige Dichte. Bei einer vergleichbaren Dichte würde die Verbindung die Werte der kommerziellen Sprengstoffe RDX und HMX übertreffen.

Die bereits bekannten Guanidinium- (**66**) und Triaminoguanidiniumverbindungen (**68**), deren Kristallstrukturen in dieser Arbeit bestimmt wurden, haben höhere Dichten und sind thermisch stabiler. Vor allem das Guanidiniumsalz wird wahrscheinlich in den nächsten Jahren in Gasgeneratoren zum Einsatz kommen.

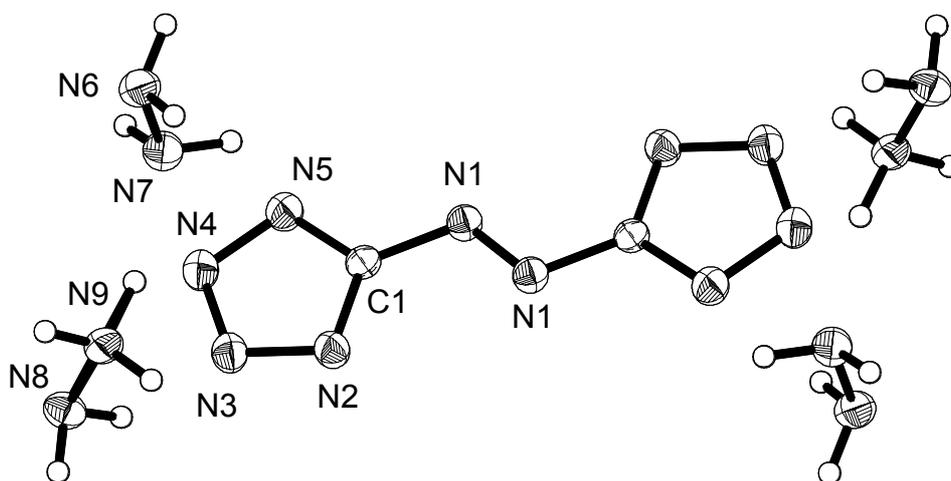
Die niedrigen Dichten der Hydraziniumsalze im Vergleich zu den Guanidiniumsalzen sind geometrisch begründet. Die Guanidiniumderivate sind flach. Dadurch können sich sowohl die 5,5'-Azotetrazolationen als auch die Kationen platzsparend übereinander anordnen. Hydraziniumionen haben Wasserstoffatome, die nach allen Raumrichtungen ausgerichtet

sind. Da diese Wasserstoffatome in Wasserstoffbrückenbindungen einbezogen werden, entstehen Lücken zwischen den 5,5'-Azotetrazolationen in der Kristallpackung.



**Abbildung 79:** Kristallstruktur von Diguanidinium-5,5'-azotetrazolat (**66**) als ORTEP-Plot, die thermischen Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit.

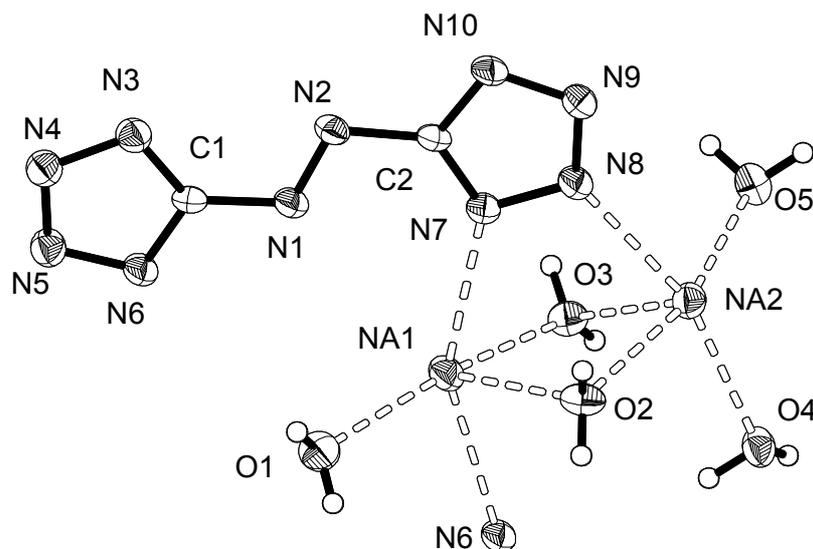
Das Hydraziniumsalz **53** kann zwei Einheiten Wasser oder Hydrazin über Wasserstoffbrücken binden. Sowohl das Ammoniumsalz **45**, als auch Hydroxylammonium-5,5'-azotetrazolat (**50**) und die methylierten Ammonium- **46-49** und Hydraziniumverbindungen **54-57** können keine zusätzlichen Stickstoffbasen über Wasserstoffbrückenbindungen binden.



**Abbildung 80:** Kristallstruktur von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrazinat (**58**) als ORTEP-Plot, die thermischen Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit.

Die Alkali- und Erdalkalisalze **29-37** von 5,5'-Azotetrazolat binden große Mengen Kristallwasser. Die Wassermoleküle sind sowohl an die Kationen koordiniert als auch über Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall gebunden. Daraus ergeben sich verschiedene

Bedingungen für die Entfernung des Kristallwassers. Während nur über Wasserstoffbrückenbindungen gebundenes Kristallwasser beim Aufheizen bereits bei Temperaturen um 100 °C entwichen ist, liessen sich die koordinierten Wassermoleküle erst bei Temperaturen von 120-150 °C entfernen. Bei der Entfernung der letzten Wassermoleküle wurden im DSC jeweils große Energiemengen festgestellt, die für eine Strukturänderung nach der Entfernung der letzten Wassermoleküle sprechen.



**Abbildung 81:** Kristallstruktur von Natrium-5,5'-azotetrazolat-pentahydrat (**30**) als ORTEP-Plot, die thermischen Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit.

Die Temperaturstabilität der Alkali- und Erdalkalimetallsalze sinkt mit zunehmender Größe des Kations. Während die Lithiumverbindung (**29**) erst bei 335 °C explodierte, explodierte die Bariumverbindung (**37**) bereits bei 211 °C.

Bei der Entfernung von Wasser bei Temperaturen um 100 °C im Ölpumpenvakuum fanden Explosionen statt. Daher kann Wasser praktisch nur durch lange Lagerung der Salze im Exsikkator über  $P_2O_5$  entfernt werden.

Die wasserfreien Alkali- und Erdalkalimetallsalze sind schlag- und reibungsempfindlich, was sie zu potentiellen Primärexplosivstoffen macht

Die Kristallstrukturen von Lithium-5,5'-azotetrazolat-hexahydrat (**29**), Natrium-5,5'-azotetrazolat-pentahydrat (**30**), Rubidium-5,5'-azotetrazolat-hydrat (**32**) und Barium-5,5'-azotetrazolat-pentahydrat (**37**) zeigen eine Koordination von 5,5'-Azotetrazolatstickstoffatomen an das jeweilige Metallion. In Calcium-5,5'-azotetrazolat-octahydrat (**35**) und Yttrium-5,5'-azotetrazolat-docosahydrat (**39**) sind die 5,5'-Azotetrazolatstickstoffatome nicht mehr an die Metallionen koordiniert, die Metallionen sind von einer Hydrathülle

umgeben. Auch Magnesium-5,5'-azotetrazolat-octahydrat (**34**) und die Salze der dreiwertigen Kationen Aluminium **38**, Lanthan **40**, Cer **41** und Neodym **42** sind im Einklang mit dem HSAB-Prinzip wahrscheinlich nur von einer Hydrathülle umgeben.

Das Magnesiumsalz **34** sowie die Salze der dreiwertigen Kationen sind nur solange stabil, wie das Kation von der Hydrathülle umgeben ist. Verlieren die Verbindungen Wasser, z. B. beim Erhitzen, so werden farblose Zersetzungsprodukte erhalten. Bei der Reaktion von  $[\text{Ce}]^{4+}[\text{SO}_4]^{2-}_2$  mit Barium-5,5'-azotetrazolat kommt es sofort zu einer Gasentwicklung,  $\text{Ce}^{+4}$  ist in wässriger Lösung zu sauer.

Nach Auflösen von Barium-5,5'-azotetrazolat in Hydrazin entfärbte sich die Reaktionslösung innerhalb von zwei Stunden. Farbloses Barium-*N,N'*-ditetrazolatohydrazin-trihydrazin (**44**) wurde erhalten.

## 5 Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid

Aus der Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid konnte Phenylpentazol isoliert werden. Analoge Reaktionen mit verschiedenen Phenylderivaten ergaben substituierte Phenylpentazole.

Die Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid ergibt Tetrazolazid. Daher wurde auch in dieser Reaktion eine Pentazolzwischenstufe vermutet. Theoretische Berechnungen ergaben, dass die Aktivierungsenergie für den Zerfall verschiedener Tetrazolpentazolisomere in der Gasphase zu Tetrazolazid und Stickstoff mindestens 14.8 kcal/mol beträgt. Daher erschien es möglich, Tetrazolpentazol im Experiment zu beobachten.

Bei der  $^{15}\text{N}$ -NMR spektroskopischen Verfolgung der Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid (**71**) mit Lithium- $^{15}\text{N}_\alpha$ -azid wurden zwei Signale bei  $\delta = -29.7$  und  $\delta = 7.7$  beobachtet, die bei Erwärmung auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  an Intensität abnahmen und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  vollständig verschwunden waren. Gleichzeitig nahm das Signal von Stickstoff an Intensität zu und ein Signal von  $\text{N}_\beta$  markiertem Tetrazolazid erschien.

Die bereits bei tiefen Temperaturen wieder verschwindende Zwischenstufe der Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid entspricht daher sowohl ihrem chemischen Verhalten, als auch in den beobachteten Signalen dem Verhalten, das von Tetrazolpentazol erwartet wird.

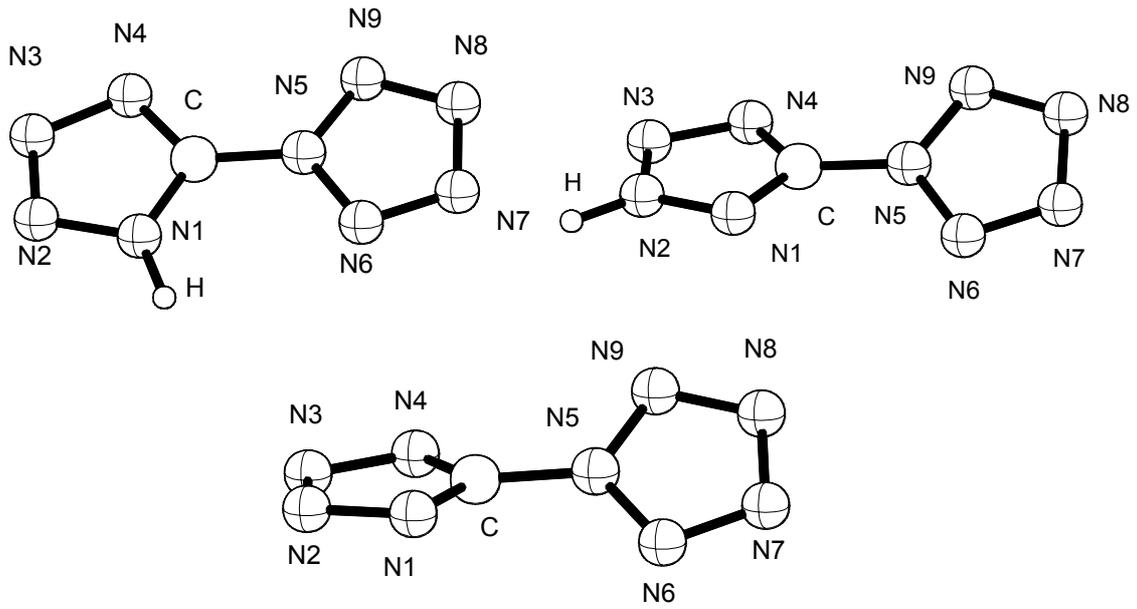


Abbildung 82: Berechnete Strukturen von Tetrazolpentazolspezies.

## D Experimenteller Teil

### 1 Allgemeines

#### 1.1 Arbeitsweise

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Alkylhydrazine und der Hygroskopie der Alkylhydraziniumazide wurden alle Versuche unter Verwendung der Schlenktechnik [185] mit Alkylhydrazinen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurden vor Versuchsbeginn im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Argon (4.8) gefüllt.

#### 1.2 Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden auf einem Jeol Eclipse 270 NMR-Spektrometer ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ), einem Jeol EX 400 NMR-Spektrometer ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) sowie einem Jeol Eclipse 400 NMR-Spektrometer ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf internes Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), internes  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ) und externes Nitromethan ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) und sind positiv zu tiefem Feld hin angegeben.

#### 1.3 Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der festen Verbindungen wurden auf einem Nicolet 520 FT-IR Spektrometer sowie einem Perkin Elmer Spektrum One FT-IR Spektrometer als KBr-Presslinge aufgenommen. Die flüssigen Verbindungen wurden als Film auf KBr-Platten mit einem Perkin Elmer 983G Infrarotspektrometer sowie einem Perkin Elmer Spektrum One FT-IR Spektrometer gemessen.

#### 1.4 Ramanspektren

Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte auf einem Perkin Elmer 2000 NIR FT-Ramanspektrometer mit einem Nd-YAG-Laser der Wellenlänge 1064 nm in einem Winkel von  $180^\circ$ .

## 1.5 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen von **4**, **8**, **13**, **14**, **30**, **52**, **58**, **68** und **70** wurden auf einem Siemens Diffraktometer mit SMART Area-detector, die Röntgenstrukturanalysen von **3**, **5**, **17**, **19**, **21**, **23**, **27**, **29**, **44**, **45**, **47**, **57**, **66** und **69** auf einem STOE IPDS Diffraktometer und die Röntgenstrukturanalysen von **2**, **28**, **32**, **35**, **39**, **44**, **60** und **65** auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Molybdän- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) durchgeführt. Das Lösen der Struktur erfolgte mit dem Programmen SIR97 [186] und SHELXL. [187]

## 1.6 Massenspektrometrie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Balzers QMG 420 Massenspektrometer. Zur Aufnahme höher aufgelöster Massenspektren wurde ein MStation JMS 700 Massenspektrometer der Firma JEOL verwendet.

## 1.7 Elementaranalysen

Der C-, H- und N-Gehalt wurde durch Verbrennungsanalyse im Analytischen Laboratorium des Departments Chemie der LMU München auf einem Elementar Vario EL Gerät ermittelt.

## 1.8 Schmelzpunkte

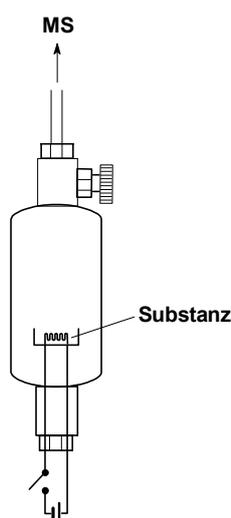
Die Schmelzpunkte wurden in mit Schliffett abgedichteten Röhrchen auf einem Büchi B-540 Schmelzpunktmeßgerät ermittelt und sind nicht korrigiert.

## 1.9 Thermische Analysen

Simultane DTA/TG Analysen für **52**, **53** und **54** wurden an Luft in offenen Aluminiumtiegel mit Probenmengen von ca. 12 mg mit einem Netsch Simultanthermalanalysator STA 429 durchgeführt. Alle anderen DSC Messungen wurden mit einem Mettler DSC Meßgerät mit Probenmengen von ca. 10 mg aufgenommen. Thermogravimetrische Messungen wurden mit einem Setaram DTA–TG 92 Meßgerät durchgeführt.

### 1.10 Analyse der Explosionsprodukte

100 mg der entsprechenden Verbindungen wurden in eine Stahlbombe gegeben. Die Stahlbombe wurde evakuiert. Die Verbindungen wurden durch eine elektrische Widerstandsheizung gezündet und die gasförmigen Explosionsprodukte massenspektrometrisch und infrarotspektroskopisch untersucht.



**Abbildung 83:** Bombe zur Bestimmung der gasförmigen Explosionsprodukte.

### 1.11 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium / Benzophenon (THF, Diethylether, Pentan, Ethanol, Methanol), Phosphorpentoxid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$ , Acetonitril) und Calciumhydrid (DMSO, DMF) getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Wasserfreies Hydrazin wurde durch Trocknung von Hydrazinhydrat hergestellt. Dazu wurde Hydrazinhydrat mehrmals über Natriumhydroxid und dann einmal über Bariumoxid destilliert. Endgültige Trocknung erfolgte durch Rühren mit Natrium und anschließende Kondensation in ein anderes Gefäß.

### 1.12 Sicherheitshinweise

Einige der verwendeten Verbindungen ( $\text{HN}_3$ , Silberazid, Silber-5,5'-azotetrazolat, Tetrazoldiazoniumchlorid) sind in reinem Zustand sehr empfindlich (Reibung, Schock, Temperatur, elektrostatische Aufladung). Beim Arbeiten mit diesen Verbindungen müssen daher Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden. Es wurden ein Vollvisierhelm, dicke

Lederschutzkleidung, Lederhandschuhe und Gehörschutz verwendet. Umsetzungen mit Tetrazoldiazoniumchlorid und Tetrazolazid wurden in Reaktionsgefäßen aus Teflon durchgeführt.

### 1.13 Theoretische Berechnungen

Alle quantenmechanischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 98 durchgeführt. [188] Die Berechnungen wurden auf dem semiempirischen PM3-Niveau, [189] den ab-initio Niveaus HF [190] und MP2 [191] sowie den DFT-Hybriden B3LYP und B3PW91 durchgeführt. [192]

Die DFT-Hybridmethode B3LYP ist ein Gemisch eines HF/DFT Hybridfunctionals aus den drei Parameteraustauschfunctionalen von Becke [193] und einem Funktional von Lee, Yang und Parr für die nicht-lokale Korrelation. [194] Eine kurze Definition der B3LYP-Methode ist in [195] beschrieben. Die B3PW91 Methode verwendet ebenfalls die Parameteraustauschfunctionale von Becke [193], die nicht-lokale Korrelation wird durch das Perdew91 Funktional berechnet. [196]

Alle Strukturen wurden innerhalb der Symmetrieeinschränkungen voll optimiert. Die harmonischen Schwingungsfrequenzen, IR-Intensitäten und Ramanaktivitäten wurden aus den optimierten Strukturen ermittelt. Alle Schwingungsfrequenzen sind unskaliert.

Die atomaren Ladungen von 5,5'-Azotetrazolat, sowie die Bindungsordnungen von Diazotetrazol und Pentazoltetrazolat wurden durch NBO-Analyse der berechneten Struktur bestimmt. [197, 198]

Bei allen Berechnungen wurden die Standardbasissätze 6-31G und 6-311G verwendet, die durch zusätzliche Polarisations- und Diffusfunktionen ergänzt wurden. [199]

## 2 Ausgangsverbindungen

Es wurden folgende käuflich erworbenen Verbindungen verwendet:

Dimethylamin in Methanol (2M), Trimethylamin, Tetramethylammoniumhydroxid (Aldrich), Methylhydrazin, *N,N*-Dimethylhydrazin, *N,N'*-Dimethylhydrazin-dihydrochlorid, Ethylhydraziniumoxalat, *tert*-Butylhydrazin-dihydrochlorid, *N*-Aminopiperidin, *N*-Aminomorpholin, Phenylhydrazin, *p*-Methoxyphenylhydrazin-hydrochlorid, Tolyhydrazin-hydrochlorid, Benzylhydrazin-hydrochlorid, *N*-Aminomorpholin, 2-Hydroxyethylhydrazin, Guanidiniumchlorid, 5-Aminotetrazolhydrat, 1,3-Dibrompropan, 1,4-Dibrombutan, Tetrafluoroborsäure-etherat, Bortrichlorid in Hexan (1M), Trimethylchlorsilan, Dimethylchlorsilan, Phosphortrichlorid, Natriumtetraphenylborat, Rubidiumbromid, Caesiumhydroxid, Lanthanoxid, Cer(III)acetat, Neodymoxid, Yttriumcarbonat und *i*Amylnitrit der Firmen ABCR, Aldrich, Fluka und Merk verwendet. *N*-Amino-*N',N'*-dimethylguanidiniumiodid wurde von Prof. Karaghiosoff zur Verfügung gestellt. Nicht weiter erwähnte Chemikalien wurden aus der Chemikalienabgabe des Departments Chemie der LMU München bezogen.

Nach Literaturvorschrift wurden folgende Ausgangsverbindungen hergestellt:

*N,N,N'*-Trimethylhydrazin, [200] *N,N,N',N'*-Tetramethylhydrazin, [201] *N,N,N*-Trimethylhydraziniumiodid, [202] *N,N,N,N'*-Tetramethylhydraziniumiodid, [203] Pentamethylhydraziniumiodid, [204] *iso*-Propylhydrazin, [205] *N,N'*-Diethylhydrazin, [201e] Pyrazolidin, [206] Hexahydropyridazol, [206] Triaminoguanidiniumchlorid, [207] Tetrazolhydrazin, [109, 111, 171] Trihydrazinotriazin, [208] und Natrium-*cis*-hyponitrit. [102]

Die freien Amine und Hydrazine wurden aus den Hydrochloriden durch Reaktion mit Natriumhydroxid in Wasser dargestellt und über Bariumoxid und Calciumhydrid getrocknet. Sulfate wurden aus den entsprechenden Halogeniden durch Reaktion mit Silbersulfat hergestellt.

Weitere Ausgangsverbindungen wurden folgendermaßen dargestellt:

### 2.1 Darstellung einer Lösung von $\text{HN}_3$ in Ether

Zu einer Suspension von 42.3 g (0.65 mol) Natriumazid in 250 ml Ether wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  langsam 100 ml einer 54 % Lösung von  $\text{HBF}_4$  in Diethylether getropft. Nach der Zugabe wurde die Kühlung entfernt und die erhaltene Suspension über Nacht gerührt. Die flüchtigen

Komponenten (HN<sub>3</sub>, Ether) wurden im Vakuum in ein anderes Gefäß kondensiert. Der Gehalt an Stickstoffwasserstoffsäure wurde durch Titration mit Natronlauge bestimmt. Die Lösung wurde durch <sup>19</sup>F-NMR auf die Abwesenheit von Fluor überprüft. – <sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = -129$  (HNNN),  $-174$  (NNN),  $-320$  (HNNN).

## 2.2 Darstellung von Ethylendihydrazin

Entsprechend der Literaturvorschrift [209] wurde Ethylendihydrazin-dihydrochlorid aus 1,2-Dichlorethan und Hydrazinhydrat hergestellt. In einer veränderten Aufarbeitung wurden 110.0 g Ethylendihydrazindihydrochlorid (0.67 mol) langsam unter Eiskühlung zu einer Suspension von 90 g (2.25 mol) KOH in Methanol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, dann wurden alle bei Raumtemperatur flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend wurde Ethylendihydrazin bei 100 – 120 °C und 10<sup>-2</sup> Torr über mehrere Tage in ein anderes Gefäß kondensiert. – <sup>1</sup>H-NMR (D[6]DMSO):  $\delta = 2.90$  (s, 6H, CH<sub>2</sub>), 3.17 (s, 6H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (D[6]DMSO):  $\delta = 53.4$  (CH<sub>2</sub>).

## 2.3 Darstellung von Silber-5,5'-azotetrazolat

50 mg (0.25 mmol) Natrium-5,5'-azotetrazolat und 68 mg (0.5 mmol) Silbernitrat wurden jeweils in so wenig Wasser wie möglich gelöst. Beim Zusammengeben der Lösungen fiel oranges Silber-5,5'-azotetrazolat aus, das abfiltriert wurde. Nach Trocknen im Exsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden 80 mg (84 %) eines orangen Feststoffs erhalten. Während die feuchte Verbindung noch gehandhabt werden kann, ist die getrocknete Verbindung so empfindlich, dass die Verbindung selbst unter extremer Sorgfalt ständig explodiert. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1478 m, 1418 w, 1387 s, 1100 m, 1061 w, 918 w.

### 3 Derivate von Hydraziniumazid

#### 3.1 Darstellung von Hydraziniumazid (1)

25 mL einer 2 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether wurden unter Eiskühlung innerhalb von 30 Minuten zu 1.02 g (31.9 mmol) wasserfreiem Hydrazin getropft. Nach der Hälfte der zugegebenen Menge begann die Abscheidung eines farblosen Feststoffs. Nach beendeter Reaktion wurde der Feststoff abgetrennt und bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum sublimiert. Es wurden 1.91 g (80%) eines farblosen Feststoffs erhalten. – Smp.: 75 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 6.97$  (s, NH). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -132$  (NNN),  $-281$  (NNN),  $-331$  (NH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>). –  $^{15}\text{N-NMR}$  (D<sub>2</sub>O):  $\delta = -132.5$  (NNN),  $-281.0$  (NNN),  $-332.8$  (NH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3358 s, 3284 s, 3153 m, 3054 s, 2033 s ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ ), 1593 m, 1504 m, 1413 w, 1348 w, 1230 w, 1094 s, 960 s, 649 s, 643 s. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3259 vw, 1347 s ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ ), 1144 vw, 983 w, 229 w, 194 m, 106 s. – N<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (75.07): ber.: H 6.7 %; N 93.3 %; gef.: H 6.8 %, N 93.5 %.

#### 3.2 Darstellung von Hydraziniumazid-hydrazinat (2)

Zu 0.450 g (6.0 mmol) Hydraziniumazid (1) wurden 0.192 g (6.0 mmol) wasserfreies Hydrazin gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde evakuiert und die Reaktionsmischung fünf Stunden bei 60 °C gehalten. Dann wurde die Reaktionsmischung zwölf Stunden auf  $-78$  °C gekühlt, um leichterflüchtige Komponenten zurückzusublimieren. Nach weiteren zwölf Stunden bei 60 °C wurden 0.62 g (97 %) eines farblosen Feststoffs isoliert, der aus Methanol umkristallisiert wurde. – Schmelzpunkt: 65 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 5.07$  (s, NH). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -133$  (NNN),  $-278$  (NNN),  $-321$  (NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>). –  $^{15}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -133.4$  (NNN),  $-278.2$  (NNN),  $-332.5$  (NH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3451 w, sh, 3356 m, 3285 m, 3168 m, 3063 m, 2958 m, 2603 m, sh, 2029 s ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ ), 1603 m, 1530 w, sh, 1342 w, 1260 w, 1096 m, 1016 w, sh, 949 w, 798 w, 649 w, 621 w, 552 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3272 w, 3187 m, 1643 w, 1337 s ( $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3^-)$ ), 1250 w, 1143 w, 961 w, 942 w, 439 w, 325 w, 233 m, 195 m, 154 m, 129 m. DSC: 16 °C, 65 °C (Smp.). – N<sub>7</sub>H<sub>9</sub> (107.12): ber.: H 8.5 %, N 91.5 %; gef.: H 8.9 %, N 89.8 %.

### 3.2.1 Explosion von Hydraziniumazidhydrazinat (2)

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(14), 2(27)[H_2], 8(1), 9(6), 14(13), 15(6), 16(62), 17(73)[NH_3], 18(2), 28(100)[N_2], 29(1), 30(1), 32(1)$ . – IR (Gas):  $\tilde{\nu} (cm^{-1}) = 3334 m, 1700-1500 m, 1625 m, 1200-700 m, 964 s, 930 s: NH_3$ .

### 3.3 Darstellung von Methylhydraziniumazid (3)

Zu 0.55 g (12.0 mmol) Methylhydrazin wurden langsam unter Eiskühlung 25 ml einer 2 M Lösung von  $HN_3$  in Ether getropft. Unter heftiger Reaktion bildete sich ein farbloser Niederschlag, der nach einer Stunde Rühren abgetrennt, mit Ether und Pentan gewaschen und durch Sublimation im Ölpumpenvakuum weiter gereinigt wurde. Es wurden 0.91 g (86 %) eines farblosen Feststoffs erhalten. Sublimation bei 40 °C führte zu Kristallen in Form farbloser Prismen. – Schmelzpunkt: 68 °C. –  $^1H$ -NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 2.50 (s, 3 H, CH_3), 6.89 (s, 4 H, NH)$ . –  $^{13}C$ -NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 37.6 (CH_3)$ . –  $^{14}N$ -NMR ([D6]DMSO):  $\delta = -134 (N\overline{N}N), -278 (N\overline{N}N), -323 (Me\overline{N}H_2\overline{N}H_2)$ . – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} (cm^{-1}) = 3355 m, 3290 m, 3202 s, 3121 s, 3033 m, 2974s, 2864 m, 776 m, 2505 m, 2037 s(\nu_{as}(N_3^-)), 1605 m, 1591 m, 1486 m, 1454 w, 1402 w, 1339 m, 1333 m, 1112 s, 1009 s, 934 s, 890 m, 802 w, 649 m, 642 m, 515 m, 427 m$ . – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu} (cm^{-1}) = 3167 w, 3018 m, 2953 s, 2795 w, 1459 w, 1340 vs(\nu_s(N_3^-)), 1290 w, 1013 w, 877 w, 253 w, 81 m, 122 m$ . DSC: 69.3 °C (Smp.), 151.5°C. –  $CH_7N_5$  (89.10): ber.: C 13.5 %, H 7.9 %, N 78.6 %; gef.: C 13.2 %, H 7.8 %, N 78.6 %.

### 3.3.1 Explosion von Methylhydraziniumazid (3)

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(2), 2(100)[H_2], 12(0.3), 13(0.8), 14(8), 15(8), 16(10)[CH_4], 17(1)[NH_3], 28(47)[N_2], 29(0.6), 32(3)$ . – IR (Gas):  $\tilde{\nu} (cm^{-1}) = 3344 w, 3316 w, 3175-3020 m(CH_4), 3016 s(CH_4), 3002-2750 m(CH_4), 2192 m(HN_3), 2153 m(HN_3), 2118 s(HN_3), 1342 m, 1304 m, 1269 m, 1165 m, 1132 m, 1033 m, 816 m$ .

### 3.4 Darstellung von *N,N*-Dimethylhydraziniumazid (4)

Zu 1.25 g (20.8 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin wurden langsam unter Eiskühlung 25 mL einer 2 M Lösung von  $HN_3$  in Ether getropft. Während des Zutropfens bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach beendeter Reaktion wurde der Niederschlag abgetrennt, mit

Ether und Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  sublimiert. Es wurden 1.74 g (81 %) farbloses *N,N*-Dimethylhydraziniumazid isoliert. – Schmelzpunkt:  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 2.63$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.11 (s, 3 H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 46.9$  ( $\text{CH}_3$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -134$  ( $\text{N}\underline{\text{N}}\text{N}$ ),  $-275$  ( $\underline{\text{N}}\text{N}\underline{\text{N}}$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3260 m, 3143 m, 3033 m, 2960 m, 2718 m, br, 2601 m, 2520 m, 2454 m, 2134 w, 2017 s ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ ), 1620 m, 1470 m, 1430 w, 1331 w, 1246 w, 1200 w, 1142 w, 1092 w, 1021 w, 987 w, 948 w, 814 w, 801 w, 726 w, 640 m, 626 w, 499 m, 477 w, 454 w, 409 w. – Raman (200 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3240 w, 3160 w, 3037 m, 3021 m, 2961 m, 1477 w, 1459 w, 1329 s ( $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3^-)$ ), 1280 w, 1244 w, 982 w, 947 w, 812 m, 506 w, 471 w, 437 w, 202 s, 151 s, 125 s. –  $\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_5$  (103.13): ber.: C 23.3 %, H 8.8 %, N 67.9 %. gef.: C 23.0 %, H 8.9 %, N 66.9 %.

### 3.4.1 Explosion von *N,N*-Dimethylhydraziniumazid (4)

MS(EI):  $m/z$  (%) = 1(3), 2(3)[ $\text{H}_2$ ], 13(0.6), 14(12), 15(8), 16(6), 17(2), 18(5), 26(0.8), 27(2), 28(100)[ $\text{N}_2$ ], 29(2), 30(3), 35(0.4), 42(3), 56(0.4), 57(0.6), 71(0.8), 72(1). – IR (Gas):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3175–3020 w( $\text{CH}_4$ ), 3017 m( $\text{CH}_4$ ), 3002–2750 w( $\text{CH}_4$ ), 1586 w, 1469 w, 1304 m, 1137 w, 1010 m, 890 w, 783w.

### 3.5 Darstellung von *N,N'*-Dimethylhydraziniumazid (5)

Zu 1.25 g (20.8 mmol) *N,N'*-Dimethylhydrazin wurden langsam unter Eiskühlung 25 mL einer 2 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether getropft. Es bildeten sich zwei Phasen. Die untere Phase wurde abgetrennt und mit Ether und Pentan gewaschen. Nach Sublimation bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden 1.30 g (61%) eines farblosen Feststoffs erhalten. Lagerung im Kühlschrank bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  führte durch Sublimation zu Kristallen in Form farbloser Plättchen. – Schmelzpunkt:  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 2.53$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.33 (s, 3 H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 33.8$  ( $\text{CH}_3$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -134$  ( $\text{N}\underline{\text{N}}\text{N}$ ),  $-275$  ( $\underline{\text{N}}\text{N}\underline{\text{N}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3333 m, 3223 m, 2966 m, 2747 m, 2477 m, 2018 s ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ ), 1607 m, 1463 w, 1408 w, 1332 w, 1248 w, 1190 w, 1108 w, 946 w, 823 w, 640 w, 627 vw, 494 w, 476 w, 397 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3213 w, 2964 m, 2803 w, 1465 w, 1339 ( $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3^-)$ ), 834 w, 464 w, 103 s. – DSC:  $137.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . –  $\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_5$  (103.13): ber.: C 23.3 %, H 8.8 %, N 67.9 %; gef.: C 21.7 %, H 8.8 %, N 61.1 %.

### 3.5.1 Explosion von *N,N'*-Dimethylhydraziniumazid (5)

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(7), 2(13)[\text{H}_2], 13(3), 14(16), 15(50), 16(31)[\text{CH}_4], 17(2)[\text{NH}_3], 18(4), 27(3), 28(100)[\text{N}_2], 29(3), 43(6), 44(1), 58(2)$ . – IR (Gas):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3175\text{--}3020$  w(CH<sub>4</sub>), 3017 m(CH<sub>4</sub>), 3002–2750 w(CH<sub>4</sub>), 1384 s, 1282 m, 1195 s, 1159 s, 970 m, 899 w.

### 3.6 Darstellung von *N,N,N'*-Trimethylhydraziniumazid (6)

Zu 0.50 g (6.8 mmol) Trimethylhydrazin wurden unter Eiskühlung 15 mL einer 2 M Lösung von HN<sub>3</sub> in Ether getropft. Es bildeten sich 2 Phasen. Die untere Phase kristallisierte bei Lagerung bei –30 °C zu farblosen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 10 °C. Die Kristalle wurden abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum vorsichtig getrocknet. Es wurden 0.36 g (46%) farblose Kristalle erhalten. – Schmelzpunkt: 10 °C – <sup>1</sup>H-NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 2.50$  (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.63 (s, 6 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.54 (s, 2 H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 34.3$  (NHCH<sub>3</sub>), 46.6 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – <sup>14</sup>N-NMR ([D6]DMSO):  $\delta = -134$  (NNN), –275 (NNN). – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3152$  w, 3026 w, 2964 m, 1580 w, 1456 w, 1336 s( $\nu_s(\text{N}_3^-)$ ), 1247 vw, 1181 vw, 1139 vw, 999 vw, 889 vw, 818 m, 474 m, 220 s, 155 s, 99 s. – C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub> (117.15).

### 3.7 Darstellung von *N,N,N',N'*-Tetramethylhydraziniumazid-tetramethylhydrazinat (7)

Zu 0.77 g (8.7 mmol) Tetramethylhydrazin wurden langsam unter Eiskühlung 10 mL einer 2 M Lösung von HN<sub>3</sub> in Ether getropft. Nach Zutropfen von ca 3 mL trübte sich die Reaktionslösung, bei weiterer Zugabe von HN<sub>3</sub>-Lösung verschwand die Trübung. Überschüssige HN<sub>3</sub> und Ether wurden abdestilliert. Es wurde eine viskose, gelbe Flüssigkeit erhalten, die durch Sublimation bei –78 °C gereinigt wurde. 0.57 g (50%) einer farblosen Flüssigkeit wurden isoliert. Bei Lagerung bei –30 °C kristallisierte die Verbindung. – Schmelzpunkt: –22 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 2.28$  (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 6.26 (s, 3 H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 38.5$  (CH<sub>3</sub>). – <sup>14</sup>N-NMR ([D6]DMSO):  $\delta = -135$  (NNN), –258 (NNN). – IR (Film):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3319$  m, 2969 s, 2669 m, 2594 m, 2497 m, 2451 m, 2131 s (HN<sub>3</sub>), 2018 s( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ ), 1645 w, 1469 m, 1443 w, 1412 w, 1326 w, 1244 w, 1215 m, 1182 m, 1146 w, 1134 m, 1097 m, 1059 m, 1026 m, 989 w, 962 w, 880 w, 729 w, 639 w, 623 vw, 548 m, 500 m, 439 vw. – Raman (cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3006$  m, 2967 s, 2800 m,

2129 w ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ ,  $\text{HN}_3$ ), 1475 m, 1445 m, 1331 ( $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3^-)$ ), 989 vw, 963 w, 882 w, 732 m, 550 w, 502 w, 97 s. –  $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_5$  (131.18).

### 3.8 Darstellung von *N,N,N*-Trimethylhydraziniumazid (8)

Zu einer Lösung von 7.94 g (53.3 mmol) Silbernitrat in 100 mL Wasser wurde unter Rühren eine Lösung von 3.46 g (53.3 mmol) Natriumazid in 100 mL Wasser gegossen. Farbloses Silberazid fiel aus. Nach 10 Minuten Rühren wurde das Wasser abdekantiert. Der Niederschlag wurde dreimal mit 50 mL Wasser aufgeschlämmt und das Wasser abdekantiert. Das feuchte Silberazid wurde mit 50 mL Wasser aufgeschlämmt. Dazu wurde eine Lösung von 4.12 g (20.3 mmol) *N,N,N*-Trimethylhydraziniumiodid in 20 mL Wasser gegeben. Es fiel sofort gelbes Silberiodid aus. Nach Rühren über Nacht unter Lichtauschluss wurde der Niederschlag abgetrennt und Wasser mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde ein leicht gelblicher Rückstand erhalten, der mit Methylenchlorid gewaschen und aus Methanol umkristallisiert wurde. Bei nicht vollständiger Umsetzung wurde ein flüssiges Gemisch von *N,N,N*-Trimethylhydraziniumiodid und *N,N,N*-Trimethylhydraziniumazid erhalten. Es wurden 1.96 g (81%) *N,N,N*-Trimethylhydraziniumazid isoliert. Nach Umkristallisation aus Methanol wurden farblose Kristallnadeln erhalten. – Schmelzpunkt: 174 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 3.25$  (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.21 (s, 2 H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 57.1$  ( $\text{CH}_3$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -133$  ( $\text{NNN}$ ),  $-278$  ( $\text{NNN}$ ),  $-306$  ( $\text{H}_2\text{NN}(\text{CH}_3)_3$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3409 vw, 3358 m, 3316 vw, 3287 m, 3213 m, 3113 m, 2946 w, 2849 w, 2055 s, ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ ), 1632 s, 1485 s, 1467 m, 1450 w, 1397 m, 1292 m, 1159 m, 1068 w, 954 s, 922 m, 749 m, 504 m, 459 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3268 vw, 3140 w, 3034 m, 2952 m, 2876 vw, 1465 m, 1399 vw, 1327 s ( $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3^-)$ ), 1246 m, 944 w, 913 w, 749 m, 465 w, 390 vw, 106 s. –  $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_5$  (117.15): ber.: C 30.8 %, H 9.5 %, N 59.8 %; gef.: C 29.6 %, H 8.9 %, N 57.8 %.

#### 3.8.1 Explosion von *N,N,N*-Trimethylhydraziniumazid (8)

MS(EI):  $m/z$  (%) = 1(9), 2(85)[ $\text{H}_2$ ], 12(1), 13(3), 14(17), 15(46), 6(27)[ $\text{CH}_4$ ], 17(2)[ $\text{NH}_3$ ], 18(4), 25(0.5), 26(3), 27(7), 28(100)[ $\text{N}_2$ ], 29(5), 30(15), 39(1), 40(3), 41(3), 42(18), 43(4), 44(2), 50(1), 52(0.6), 56(0.7), 57(4), 58(26), 59(11)[ $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ], 60(0.4), 71(2), 72(3), 89(0.3). – IR (Gas):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3154–3050 m( $\text{CH}_4$ ), 2965 s( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 2823 s( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ),

2775 s(N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2185 w(HN<sub>3</sub>), 2117m (HN<sub>3</sub>), 2090 m(HN<sub>3</sub>), 1583 w, 1459 s(N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1283 s(N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1185 m(N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1042 m(N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 970 m, 827 m, 585 w.

### 3.9 Darstellung von *N,N,N,N'*-Tetramethylhydraziniumazid (9)

Zu einer Lösung von 1.60 g (9.4 mmol) Silbernitrat in 100 mL Wasser wurde unter Rühren eine Lösung von 0.80 g (12.3 mmol) Natriumazid in 100 mL Wasser gegossen. Es fiel farbloses Silberazid aus. Nach 10 Minuten Rühren wurde das Wasser abdekantiert. Der Niederschlag wurde dreimal mit 50 mL Wasser aufgeschlämmt und das Wasser abdekantiert. Das feuchte Silberazid wurde mit 50 mL Wasser aufgeschlämmt. Dazu wurde eine Lösung von 1.00 g (4.6 mmol) *N,N,N,N'*-Tetramethylhydraziniumiodid in 20 mL Wasser gegeben. Gelbes Silberiodid fiel aus. Nach 16 Stunden Rühren unter Lichtausschluss wurde der Niederschlag abgetrennt und Wasser mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation aus Methanol wurden 0.35 g (58%) *N,N,N,N'*-Tetramethylhydraziniumazid erhalten. – Schmelzpunkt: 174 °C (Zersetzung). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.57 (d, 3 H, *J* = 3.0 Hz, NHCH<sub>3</sub>), 3.21 (s, 9 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.61 (q, 1 H, *J* = 6.2 Hz, NHCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 30.5 (NCH<sub>3</sub>), 53.4 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – <sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = -131 (N<sub>NN</sub>), -278 (N<sub>NN</sub>), -301 (CH<sub>3</sub>NHN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3429 s, 3194 s, 3055 s, 2989 s, 2037 s(( $\nu_{\text{as}}$ (N<sub>3</sub><sup>-</sup>)), 1730 w, 1635 m, 1541 w, 1485 m, 1456 m, 1385 m, 1278 w, 1268 w, 1186 w, 1121 w, 1049 w, 977 w, 939 w, 838 w, 712 w, 649 w, 642 w, 522 w, 451 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3031 m, 2940 m, 2789 w, 1465 w, 1441 w, 1398 w, 1332 s(( $\nu_{\text{s}}$ (N<sub>3</sub><sup>-</sup>)), 1247 vw, 947 vw, 847 w, 715 w, 102 s. – C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub> (131.18): ber.: C 36.6 %, H 10.0 %, N 53.4 %; gef.: C 35.3 %, H 9.7 %, N 50.1 %.

#### 3.9.1 Explosion von *N,N,N,N'*-Tetramethylhydraziniumazid (9)

MS(EI): *m/z* (%) = 1(7), 2(6)[H<sub>2</sub>], 12(1), 13(2), 14(15), 15(37), 16(4), 17(0.5), 18(4), 26(2), 27(7), 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(5), 30(22), 31(0.5), 32(11), 38(0.5), 39(1), 40(4), 41(5), 42(28), 43(6), 44(6), 45(0.9), 47(0.5), 48(0.4), 50(0.6), 51(0.4), 52(0.5), 56(1), 57(7), 58(47), 59(20)[N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 60(0.7). – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2964 m, 2823 m, 2117 w, 1384 m, 1279 m, 1195 s, 1124 s, 969 s, 900 m, 597 w.

### 3.10 Darstellung von Pentamethylhydraziniumazid (10)

Zu einer Lösung von 1.15 g (7.7 mmol) Silbernitrat in 20 mL Wasser wurde unter Rühren eine Lösung von 0.50 g (7.7 mmol) Natriumazid in 20 mL Wasser gegossen. Es fiel farbloses Silberazid aus. Nach 10 Minuten wurde das Wasser abdekantiert. Der Niederschlag wurde dreimal mit 20 mL Wasser aufgeschlämmt und das Wasser abdekantiert. Das feuchte Silberazid wurde mit 20 mL Wasser aufgeschlämmt. Dazu wurde eine Lösung von 0.89 g (3.8 mmol) Pentamethylhydraziniumiodid in 20 mL Wasser gegeben. Es fiel sofort gelbes Silberiodid aus. Nach Rühren über Nacht unter Lichtausschluß wurde der Niederschlag abgetrennt und das Wasser mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde ein leicht gelblicher Rückstand erhalten, der mit Methylenchlorid gewaschen wurde. Der Niederschlag wurde in etwas Methanol gelöst, unlösliches Silberazid wurde abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurden 0.34 g (61%) eines farblosen Feststoffs erhalten. – Schmelzpunkt: 180 °C (Zersetzung). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 2.64$  (s, 6 H,  $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.22 (s, 9 H,  $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 40.0$  ( $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 50.9 ( $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -132$  ( $\text{N}\underline{\text{N}}\underline{\text{N}}$ ),  $-278$  ( $\underline{\text{N}}\underline{\text{N}}\underline{\text{N}}$ ),  $-291$  ( $\text{H}_2\underline{\text{N}}\underline{\text{N}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3304 s, 3321 s, 3025 s, 2945 m, 2819 m, 2615 w, 2528 w, 2009 s ( $(\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-))$ ), 1654 w, 1473 s, 1263 w, 1254 w, 1223 m, 1196 m, 1169 w, 1121 m, 1092 m, 1070 w, 1021 s, 954 s, 929 m, 807 s, 672 m, 632 m, 528 m, 490 m, 408 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3040 m, 3023 m, 2982 m, 2811 w, 1448 w, 1322 s ( $(\nu_s(\text{N}_3^-))$ ), 1248 w, 1124 vw, 949 w, 930 w, 809 w, 675 m, 529 w, 492 w, 467 w, 403 vw, 104 s. –  $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_5$  (145.20).

### 3.11 Darstellung von Ethylhydraziniumazid (11)

Zu 1.25 g (20.8 mmol) wasserfreiem Ethylhydrazin wurden langsam unter Eiskühlung 25 mL einer 2 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether getropft. Es bildeten sich zwei Phasen. Die untere Phase wurde abgetrennt und mit Ether und Pentan gewaschen. Nach vorsichtigem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 1.12 g (48 %) eines farblosen Öls erhalten. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 1.10$  (t, 3 H,  $J = 7\text{Hz}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.91 (q, 2 H,  $J = 7\text{Hz}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 7.01 (s, 4 H,  $\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 9.6$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 45.9 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 56.5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -127$  ( $\text{N}\underline{\text{N}}\underline{\text{N}}$ ),  $-272$  ( $\underline{\text{N}}\underline{\text{N}}\underline{\text{N}}$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3417 m, 3356 m, 3284 m, 3168 m, 2964 m, 2022 s ( $\nu_{\text{as}} \text{N}_3^-$ ), 1613 w, 1453 m, 1403 m, 1261 m, 1161 w, 1096 m, 1025 m, 933 w, 857 w, 798 m, 735 w, 693 w, 648 w, 642 w. – Raman (100 mW):

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3264 w, 3162 w, 2943 m, 2889 m, 1455 m, 1338 s ( $\nu_s$  N<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1286 w, 1243 w, 1103 w, 1037 w, 861 m, 791 w, 464 w, 118 s. – C<sub>2</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub> (103.12): ber. C 23.3 %, H 8.8 %, N 67.9 %; gef.: C 21.6 %, H 9.1 %, N 60.4 %.

### 3.11.1 Explosion von Ethylhydraziniumazid (11)

MS(EI):  $m/z$  (%) = 1(21), 2(23)[H<sub>2</sub>], 12(1), 13(1), 14(21), 15(35), 16(3), 17(2), 18(6), 19(5), 25(1), 26(6), 27(15), 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(26), 30(3), 21(28), 32(3), 40(1), 41(3), 42(3), 43(26), 44/4, 45(7), 58(1), 59(6).

### 3.12 Darstellung von *iso*-Propylhydraziniumazid (12)

Zu 0.12 g (1.5 mmol) *iso*-Propylhydrazin wurden langsam unter Eiskühlung 2 mL einer 2 M Lösung von HN<sub>3</sub> in Ether getropft. Es bildeten sich zwei Phasen. Die untere Phase wurde abgetrennt und mit Ether und Pentan gewaschen. Nach vorsichtigem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 53 mg (33 %) eines farblosen Öls erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR [D<sub>6</sub>-DMSO]:  $\delta$  = 1.11 (d,  $J$  = 6 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.09 (sept,  $J$  = 6 Hz, 1H, CH), 6.56 (s, 3H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR [D<sub>6</sub>-DMSO]:  $\delta$  = 18.3 (CH<sub>3</sub>), 52.9 (CH). Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1945 m, 1604 w, 1459 m, 1337 s ( $\nu_s$  N<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1273 w, 1109 w, 851 w, 684 w, 461 s, 118 s.

### 3.13 Darstellung von *tert*-Butylhydraziniumazid (13)

Zu 4.0 g (5 mL, 45 mmol) *tert*-Butylhydrazin wurden unter Eiskühlung 45 mL einer 2 M Lösung von HN<sub>3</sub> in Methanol innerhalb von 5 Minuten getropft. Es bildete sich unter heftiger Reaktion ein farbloser Niederschlag, der abgetrennt wurde und durch Sublimation im Ölpumpenvakuum weiter gereinigt wurde. Es wurden 5.3 g (90%) eines farblosen Feststoffs erhalten. Umkristallisation aus Methanol lieferte Kristalle in Form von farblosen Prismen. – Schmelzpunkt: 137 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 1.15 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 7.26 (s, 4 H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 23.9 (CH<sub>3</sub>), 57.4 (-C quart.). – <sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = -134 (N<sub>1</sub>N<sub>2</sub>N), -277 (N<sub>3</sub>N<sub>4</sub>N). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3428 w, 3319 m, 3194 w, 2981 w, 2828 vw, 2784 vw, 2696 vw, 2696 vw, 2506 w, 2037 s ( $\nu_{as}$  N<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1605 m, 1490 w, 1469 w, 1455 w, 1398 m, 1378 m, 1337 w, 1288 vw, 1254 vw, 1200 vw, 1121 m, 1031 w, 947 w, 924 w, 840 w, 728 w, 651 w und 639 vw ( $\nu$  und  $\delta$  N<sub>3</sub><sup>-</sup>), 619 vw, 518 w, 467 w, 356 w,

325 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3321 w, 3213 w, 2986 m, 2928 m, 2748 vw, 2503 vw, 1509 vw, 1494 vw, 1460 w, 1340 s ( $\nu_s$  N<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1289 w, 1223 w, 1120 w, 941.0 vw, 924 vw, 851 vw, 735 m, 652 vw, 517 m, 474 w, 365 w, 241 vw, 115 s. — C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub> (131.18): ber.: C 36.6 %, H 10.0 %, N 53.4 %; gef.: C 36.4 %, H 10.4 %, N 54.0 %.

### 3.14 Darstellung von Phenylhydraziniumazidphenylhydrazinat (14)

15 mL einer 2 M Lösung von HN<sub>3</sub> in Diethylether wurden langsam bei 0 °C zu 1.03 g (9.5 mmol) Phenylhydrazin getropft. Während der Reaktion bildete sich ein farbloser Niederschlag. Der Niederschlag wurde abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Sublimation bei 10<sup>-2</sup> Torr lieferte 1.79 g (73 %) farblose Nadeln. – Schmelzpunkt: 68 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 4.44 (s, 4 H, NH), 6.64 (tm,  $J$  = 7 Hz, 1 H, CH<sub>p</sub>), 6.79 (dm,  $J$  = 8 Hz, 2 H, CH<sub>m</sub>), 6.64 (tm,  $J$  = 7 Hz, 2 H, CH<sub>o</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 112.5 (C<sub>p</sub>), 118.1 (C<sub>m</sub>), 129.1 (C<sub>o</sub>), 151.9 (C). – <sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = -129 (N<sub>NN</sub>), -255 (N<sub>NN</sub>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3436 m, 3312 s, 3267 s, 3106 m, 3055 m, 3018 m, 2960 m, 2037 s ( $\nu_{as}$  N<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1604 s, 1559 m, 1542 m, 1497 s, 1442 m, 1307 m, 1260 m, 1181 m, 1152 m, 1139 w, 1073 m, 1023 w, 1013 w, 993 w, 976 w, 955 m, 877 m, 844 m, 814 w, 752 s, 693 s, 685 s, 640 w, 616 w, 573 m, 511 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3059 s, 1609 m, 1498 w, 1330 m ( $\nu_s$  N<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1245 w, 1182 w, 1158 m, 1029 w, 1000 s, 612 w, 105 s. – C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub> (259.31): ber.: C 55.6 %, H 6.6 %, N 37.9 %; gef.: C 54.2 %, H 6.3 %, N 36.1 %.

### 3.15 Reaktion von 2-Hydroxyethylhydrazin mit HN<sub>3</sub> (15)

Zu 6.10 g (80.0 mmol) 2-Hydroxyethylhydrazin wurden unter Eiskühlung 50 mL einer 2 M Lösung von HN<sub>3</sub> in Methanol getropft. Nach der Zutropfen der Hälfte begann sich 2-Hydroxyethylhydrazin unter Wärmeentwicklung zu lösen. Nach beendeter Reaktion wurde Methanol im Ölpumpenvakuum entfernt und das entstehende Öl mit 10 mL Ether und 10 mL Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum vorsichtig getrocknet. Es wurden 7.13 g (68%) eines farblosen Öls erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.84 (t,  $J$  = 5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>NH), 3.55 (s,  $J$  = 5 Hz, 2 H, HOCH<sub>2</sub>), 6.19 (5 H, NH, OH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 53.9 (NCH<sub>2</sub>), 57.4 (HOCH<sub>2</sub>). – <sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = -134 (N<sub>NN</sub>), -277 (N<sub>NN</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3282 m, 2967 s, 2908 m, 2027 s ( $\nu_{as}$  N<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1613 m, 1446 w, 1413 w, 1262 m, 1078 s, 1027 s, 866 m, 802 s, 703 w, 661 w, 628 w, 475 m, 392 m. – Raman

(100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3265 m, 3186 s, 2955 m, 2874 m, 1462 w, 1339 s ( $\nu_s$  N<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1274 m, 1056 w, 838 w, 543 w, 107 s. – C<sub>2</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O (143.19): ber.[50% HN<sub>3</sub>]: C 20.2 % [24.6 %], H 7.6 % [8.8 %], N 58.8 % [50.22 %]; gef.: C 22.3 %, H 8.9 %, N 49.5 %.

### 3.15.1 Explosion von 2-Hydroxyethylhydrazin · HN<sub>3</sub> (15)

MS(EI):  $m/z$  (%) = 1(18), 2(13)[H<sub>2</sub>], 12 (1), 13(1), 14(20), 15(22), 16(2), 17(2), 18(6)[H<sub>2</sub>O], 19(1), 24(1), 25(2), 26(9), 27(11), 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(9), 30(1), 31(14), 32(1), 40(1), 41(1), 42(2), 43(21), 44(2), 45(4), 46(2). – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3333 w (NH<sub>3</sub>), 3123 w(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3076 w(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2987 w(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2969 w(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1880 w(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1625 w, 1560–1469 w, 1264 w, 1160 – 1060 m, 1033 s, 1010-980 m, 965 s(NH<sub>3</sub>), 949 s(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 930 s(NH<sub>3</sub>), 920 –820 m, 816 m.

### 3.16 Reaktion von Ethylendihydrazin mit HN<sub>3</sub> (16)

10 mL einer 2 M Lösung von HN<sub>3</sub> in Ether wurden bei 0 °C langsam zu 0.56 g (6.2 mmol) wasserfreiem Ethylendihydrazin gegeben. Es bildeten sich zwei Phasen. Die Reaktionsmischung wurde mehrere Wochen gerührt. Dabei wurde die Ethylendihydrazinphase immer viskoser. Nach vier Wochen wurde die Etherphase abgetrennt und die verbleibende, hochviskose und klebrige Flüssigkeit vorsichtig getrocknet. Es wurden 0.99 g (91 %) **16** erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.95 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.06 (s, 10 H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 50.0. – <sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = -128 (N<sub>NN</sub>), -270 (N<sub>NN</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3246–2500 s, 2023 s( $\nu_{as}$  N<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1684 w, 1614 m, 1488 m, 1462 m, 1334 w, 1263 w, 1190 w, 1142 w, 1058 w, 1014 w, 988 w, 897 m, 853 w, 817 w, 800 w, 641 m, 624 m, 559 w, 528 m, 509 w, 380 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3235 w, 3096 w, 2961 m, 2905 m, 136 w, 1498 w, 1453 w, 1386 w, 1339 s( $\nu_s$  N<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1289 w, 1089 w, 855 w, 237 m, 160 s, 139 s, 108 s. — C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>N<sub>10</sub> (176.18): ber.: C 13.6 %, H 6.9 %, N 79.5 %; gef.: C 16.2 %, H 7.2 %, N 69.0 %.

#### 3.16.1 Explosion von Ethylendihydrazin · HN<sub>3</sub> (16)

MS(EI):  $m/z$  (%) = 1(3), 2(26)[H<sub>2</sub>], 13(1), 14(12), 15(1), 16(2), 17(1), 18(1), 19(1), 25(1), 26(4), 27(3), 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(1), 32(1), 40(1), 41(1). – IR (Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3124 w(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3077 w(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3015 w, 2988 w(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2967 w, 1888 w(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1444 w, 1421 w, 1152 m, 1050-950 m, 949 s(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 940-850 m, 649 w.

### 3.17 Reaktion von Tetrazolhydrazin mit $\text{HN}_3$

1 mL einer 2 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether wurde zu 0.116 g (1.2 mmol) Tetrazolhydrazin gegeben. Nach 24 Stunden Rühren wurden alle leichtflüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Das Ramanspektrum des farblosen Rückstandes entsprach dem Ramanspektrum von Tetrazolhydrazin.

### 3.18 Reaktion von Benzylhydrazin mit $\text{HN}_3$

Zu 0.23 g (1.9 mmol) Benzylhydrazin wurden 2 mL einer 2 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether gegeben. Nach 24 Stunden wurden alle leichtflüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Die Reaktionsmischung wurde unter Vakuum zwei Monate aufbewahrt. An den Wänden des Schlenkkolbens bildeten sich nach mehreren Wochen farblose Kristalle von Dibenzylhydrazin (17). – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3058 m, 1601 m, 1588 m, 1562 m, 1348 m ( $\nu_s \text{N}_3^-$ ), 1227 w, 1210 w, 1177 w, 1156 w, 1031 w, 1003 s, 828 w, 751 w, 620 w, 120 s.

### 3.19 Reaktion von *p*-Methoxyphenylhydrazin mit $\text{HN}_3$

Zu 16 mg (0.1 mmol) *p*-Methoxyphenylhydrazin wurden 0.2 mL einer 2 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether gegeben. Nach 24 Stunden wurden alle leichtflüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Das Ramanspektrum des farblosen Rückstandes entsprach dem Ramanspektrum von *p*-Methoxyphenylhydrazin.

### 3.20 Reaktion von Tolyhydrazin mit $\text{HN}_3$

Zu 0.24 g (2.0 mmol) Tolyhydrazin wurde 1 mL einer 2 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether gegeben. Nach 20 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Ramanspektrum des farblosen Rückstandes entsprach dem Ramanspektrum von Tolyhydrazin.

### 3.21 Darstellung von *N*-Amino-1-azoniacyclohexanazid (18)

Zu 2.67 g (26.7 mmol) *N*-Aminopiperidin wurden unter Eiskühlung langsam 25 mL einer 2 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether getropft. Bereits nach Zugabe von 1 mL begann ein farbloser

Niederschlag auszufallen. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten gerührt, dann wurde der Niederschlag abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Reinigung erfolgte durch Sublimation. Es wurden 3.69 g (94%) eines farblosen Feststoffs erhalten. – Schmelzpunkt: 96 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 1.37$  (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.61 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.88 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 7.98 (s, 3 H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 22.3$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 24.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 56.5 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -134$  (NNN),  $-275$  (NNN). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3358 s, 3285 m, 3252 s, 3140 s, 3096 m, 3024 m, 2950 s, 2838 m, 2684 s, 2602 m, 2536 m, 2037 s ( $\nu_{\text{as}} \text{N}_3^-$ ), 1628 s, 1476 s, 1456 s, 1432 s, 1380 w, 1325 m, 1311 s, 1276 w, 1179 s, 1122 s, 1055 w, 1031 m, 1011 s, 953 s, 885 m, 857 s, 783 w, 650 s, 643 s, 557 s, 480 w, 418 s, 357 m, 336 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3002 m, 2957 s, 2896 m, 1438 m, 1335 s ( $\nu_s \text{N}_3^-$ ), 1284 m, 1031 m, 855 w, 783 m, 465 w, 219 m, 151 s, 107 s. –  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_5$  (143.19): ber.: C 41.9 %, H 9.2 %, N 48.9 %; gef.: C 41.9 %, H 9.3 %, N 48.8 %.

### 3.22 Darstellung von *N*-Amino-1-azoniacycloheptanazid (19)

Zu 1.03 g ( 9.02 mmol) *N*-Amino-1-aza-cycloheptan wurden unter Eiskühlung langsam 15 mL einer 2 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether getropft. Bei Zugabe der ersten Tropfen erfolgte eine heftige Reaktion, die bei Zunahme der Reaktionslösung an Intensität nachliess. Die Reaktionslösung war nach beendeter Reaktion trüb. Bei Lagerung der Reaktionsmischung bei  $-30$  °C wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der abgetrennt wurde und mit Pentan gewaschen wurde. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wurden 1.02 g (71%) eines farblosen Feststoffs erhalten. Sublimation im Ölpumpenvakuum ergab farblose Nadeln. – Schmelzpunkt: 59 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 1.50$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.67 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.07 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 7.80 (s, 3 H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 23.5$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 58.6 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -134$  (NNN),  $-276$  (NNN). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3358 s, 3285 m, 3252 s, 3140 s, 3096 m, 3024 m, 2950 s, 2838 m, 2684 s, br, 2602 m, 2536 m, 2037 s ( $\nu_{\text{as}} \text{N}_3^-$ ), 1628 s, 1476 s, 1456 s, 1432 s, 1380 w, 1325 m, 1311 s, 1276 w, 1179 s, 1122 s, 1055 w, 1031 m, 1011 s, 953 s, 885 m, 857 s, 783 w, 650 s, 643 s, 557 s, 480 w, 418 s, 357 m, 336 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3280 w, 3150 w, 2991 m, 2948 m, 1458 w, 1335 s ( $\nu_s \text{N}_3^-$ ), 1280 w, 1241 w, 1034 w, 1004 w, 767 w, 558 w, 477 w, 417 w, 189 m, 117 s. –  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_5$  (157.22): ber.: C 45.8 %, H 9.6 %, N 44.6 %; gef.: C 45.2 %, H 9.8 %, N 44.2 %.

### 3.23 Darstellung von *N*-Amino-1-azonia-4-oxacyclohexanazid (**20**)

10 mL einer 2 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether wurden bei 0 °C langsam zu 0.64 g (6.3 mmol) wasserfreiem *N*-Amino-1-aza-4-oxacyclohexan getropft. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der mit Pentan gewaschen wurde und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Nach Sublimation im Ölpumpenvakuum wurden 0.80 g (87 %) farbloser Nadeln erhalten. – Schmelzpunkt: 96 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 2.76$  (s, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.60 (s, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.79 (s, 3 H,  $\text{NH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 56.3$  ( $\text{NCH}_2$ ), 65.9 ( $\text{OCH}_2$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -134$  ( $\text{N}\underline{\text{N}}\text{N}$ ),  $-271$  ( $\text{N}\underline{\text{N}}\text{N}$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3436 s, 3160 m, 2974 m, 2923 m, 2864 m, 2037 s ( $\nu_{\text{as}} \text{N}_3^-$ ), 1608 m, 1551 w, 1506 w, 1458 m, 1396 w, 1375 vw, 1306 vw, 1269 vw, 1206 w, 1185 w, 1108 s, 1071 m, 1028 w, 993 w, 915 m, 861 s, 783 m, 628 m, 456 m, 420 w, 367 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2986 m, 2973 m, 2870 m, 1553 w, 1471 w, 1448 m, 1338 s ( $\nu_s \text{N}_3^-$ ), 1309 m, 1249 w, 1206 w, 1118 w, 1082 m, 862 m, 778 m, 631 w, 502 w, 456 w, 419 w, 379 w, 225 w, 175 s, 119 s. –  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$  (145.16): ber.: C 33.1 %, H 7.6 %, N 48.2 %; gef.: C 32.8 %, H 7.2 %, N 48.2 %.

### 3.25 Darstellung von 1-Azonia-4-oxacyclohexanazid (**21**)

Bei der Lagerung von **20** in einem Schlenkkolben bildeten sich innerhalb von drei Monaten farblose Kristalle von 1-Azonia-4-oxacyclohexanazid (**21**). Zum Vergleich wurde **21** aus Morpholin und  $\text{HN}_3$  hergestellt. 5 mL einer 2 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Ether wurden zu 0.40 g (4.6 mmol) Morpholin getropft. Während der Reaktion bildete sich ein farbloser Niederschlag. Der Niederschlag wurde abgetrennt, mit Pentan gewaschen und bei  $10^{-2}$  Torr getrocknet. Nach Sublimation bei  $10^{-3}$  Torr wurden 0.52 g (87%) eines farblosen Feststoffs erhalten. Schmelzpunkt: 132 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 3.02$  (t,  $J = 5\text{Hz}$ , 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.73 (s,  $J = 5\text{Hz}$ , 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.34 (s, 2 H,  $\text{NH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 43.5$  ( $\text{NCH}_2$ ), 64.1 ( $\text{OCH}_2$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -128$  ( $\text{N}\underline{\text{N}}\text{N}$ ),  $-271$  ( $\text{N}\underline{\text{N}}\text{N}$ ),  $-340$  ( $\text{NH}_2$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3428 s, 3333 m, 3290 m, 3025 s, 2864 m, 2814 m, 2630 m, 2037 s ( $\nu_{\text{as}} \text{N}_3^-$ ), 1634 w, 1562 w, 1454 m, 1432 m, 1400 w, 1381 w, 1356 w, 1314 m, 1231 w, 1192 w, 1172 vw, 1104 s, 1045 m, 901 m, 872 s, 824 w, 696 vw, 649 w, 641 w, 594 w, 439 w, 422 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3000 m, 2978 m, 2963 m, 2927 w, 2872 w, 2787 w, 1583 w, 1457 w, 1401 m, 1337 s ( $\nu_s \text{N}_3^-$ ), 1301 m, 1271 w, 1237 w, 1202 w, 1180 w, 1103 w, 1080 w, 1046 w, 1019 m, 822 s, 476 w, 442 w, 428 w, 290 w, 156 s, 119 s. –  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$  (130.15): ber.: C 36.9 %, H 7.7 %, N 43.1 %; gef.: C 36.3 %, H 7.3 %, N 42.7 %.

### 3.26 Darstellung von *N,N'*-Diethylhydraziniumazid (22)

Zu 70 mg (0.79 mmol) *N,N'*-Diethylhydrazin wurden bei 0 °C 2.5 mL einer 2 M Lösung von HN<sub>3</sub> in Ether gegeben. Es bildeten sich zwei Phasen. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten gerührt, dann wurde die untere Phase abgetrennt und im Ölpumpenvakuum vorsichtig getrocknet. Es wurden 52 mg (48 %) eines farblosen Öls erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 1.08$  (t,  $J = 7$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.87 (q,  $J = 7$  Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.75 (s, 3 H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 11.7$  (CH<sub>3</sub>), 44.3 (CH<sub>2</sub>). – <sup>14</sup>N-NMR ([D6]DMSO):  $\delta = -128$  (NNN),  $-267$  (NNN). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3424 s, 3356 s, 3285 m, 3228 m, 2966 m, 2451 w, 2033 s, 1618 w, 1451 s, 1404 m, 1337 w, 1262 w, 1201 w, 1161 w, 1099 w, 1041 w, 857 m, 801 m, 735 w, 693 w, 648 w, 564 w, 498 w. – Raman (200 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2944 s, 1459 m, 1338 s, 123 s. – C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>(131.18): ber.: C 36.6 %, H 10.0 %, N 53.4 %; gef.: C 35.2 %, H 10.3 %, N 51.0 %.

#### 3.26.1 Explosion von *N,N'*-Diethylhydraziniumazid (22)

MS(EI):  $m/z = 1(13), 2(100)[H_2], 12(2), 13(1), 14(10), 15(5), 16(3), 17(5)[NH_3], 24(1), 25(2), 26(2), 27(12), 28(81)[N_2], 29(3), 31(6), 32(1), 39(1), 40(1), 41(2), 42(1), 43(4), 44(7), 45(2), 46(1), 55(1), 56(1), 58(1).$

### 3.27 Darstellung von Pyrazolidiniumazid (23)

Zu 0.24 g (3.0 mmol) Pyrazolidin wurden unter Eiskühlung 3 mL einer 2 M Lösung von HN<sub>3</sub> in Ether gegeben. Es bildeten sich zwei Phasen. Nach 30 Minuten Rühren wurde die untere Phase abgetrennt und vorsichtig im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 0.19 g (46%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die nach zwei Monaten Lagerung bei 4°C kristallisiert. – <sup>1</sup>H-NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 1.94$  (m, 2H, C<sub>β</sub>H<sub>2</sub>), 3.00 (t,  $J = 6$  Hz, 4H, C<sub>α</sub>H<sub>2</sub>), 7.67 (s, 3H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 25.6$  (C<sub>β</sub>H<sub>2</sub>), 46.2 (C<sub>α</sub>H<sub>2</sub>). <sup>14</sup>N-NMR ([D6]DMSO):  $\delta = -128$  (NNN),  $-271$  (NNN). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3356 m, 3195 s, 2958 s, 2923 s, 2022 s, 1621 m, 1454 m, 1397 m, 1384 m, 1329 w, 1261 w, 1127 w, 1046s, 864 m, 801 m, 671 w, 642 m. – Raman (200 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3241 w, 2972 s, 2889 m, 1453 w, 1337 s, 1276 w, 1241 w, 905 w, 869 w, 792 w, 354 m, 161 s. – C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>(115.14): ber.: C 31.2 %, H 7.9 %, N 60.8 %; gef.: C 33.8 %, H 8.5 %, N 49.3 %.

### 3.27.1 Explosion von Pyrazolidiniumazid (23)

MS(EI):  $m/z = 1(13), 2(100)[H_2], 12(4), 13(1), 14(6), 15(4), 16(10)[CH_4], 17(6)[NH_3], 25(1), 26(3), 27(2), 28(57)[N_2], 29(1), 30(1), 31(1), 32(1), 38(1), 39(1), 40(2), 41(4), 43(2), 44(2), 51(1), 52(1), 53(1)$ .

### 3.28 Darstellung von Hexahydropyridaziniumazid (24)

3 mL einer 2 M Lösung von  $HN_3$  in Ether wurden unter Eiskühlung zu 0.25 g (2.9 mmol) Hexahydropyridazin gegeben. Es bildeten sich zwei Phasen. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten gerührt, dann wurde die untere Phase abgetrennt und vorsichtig im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.26 g (68 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Nach 3 Monaten Lagerung bei 4 °C wurde ein farbloser Feststoff erhalten. –  $^1H$ -NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 2.30$  (m, 4H,  $C_\beta H_2$ ), 3.62 (s, 4H,  $C_\alpha H_2$ ), 7.31 (s, 3H, NH). –  $^{13}C$ -NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 21.7$  ( $C_\beta H_2$ ), 45.1 ( $C_\alpha H_2$ ). –  $^{14}N$ -NMR ([D6]DMSO):  $\delta = -130$  (NNN),  $-276$  (NNN). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3242 m, 3207 m, 2958 s, 2924 s, 2853 m, 2026 m, 1618 m, 1458 m, 1384 s, 1260 m, 1167 w, 1084 m, 1019 m, 857 w, 799 m, 638 vw, 617 w, 579 w. – Raman (200 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3957 s, 2874 m, 1443 m, 1337 s, 1281 m, 1046 m, 1018 w, 651 w, 828 w, 800 m, 467 w, 446 w, 122 s. –  $C_4H_{11}N_5(129.16)$ : ber.: C 37.2 %, H 8.6 %, N 54.2 %; gef.: C 37.6 %; H 8.9 %; N 54.2 %.

#### 3.28.1 Explosion von Hexahydropyridaziniumazid (24)

MS(EI):  $m/z = 1(9), 2(100)[H_2], 12(1), 13(1), 14(8), 15(5), 16(6)[CH_4], 17(6)[NH_3], 25(1), 26(2), 27(6), 28(72)[N_2], 29(9), 30(2), 31(1), 32(4), 40(1), 41(2), 42(1), 43(1), 44(5), 47(1)$ .

## 4 Methylierte Ammonium- und Hydraziniumnitrate

### 4.1 Darstellung von Methylammoniumnitrat (25)

12.0 mL einer 1 M wässrigen Salpetersäure wurden zu 1.00 g einer 40 % Lösung von Methylamin (12.5 mmol) in Wasser gegeben. Nach Verdunstung von Wasser und überschüssigem Methylamin wurden 1.10 g (98 %) farbloser Kristalle erhalten, die mit Acetonitril gewaschen wurden. – Schmelzpunkt: 105-111 °C.  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 3.41$  (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.61 (s, 3 H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 25.1$  (CH<sub>3</sub>). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -4$  (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>),  $-362$  (NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3176 m, sh, 3073 m, 2723 w, 2395 w, 1762 w, 1574 w, 1501 w, 1374 s, 1254 w, 1002 w, 921 m, 825 w. – Raman (cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 3043$  w, 2982 w, 2834 w, 1626 w, 1478 w, 1061 s, 1000 w, 725 w, 710 w, 101 w. – CH<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (94.07): ber.: C 12.8 %, H 6.4 %, N 29.8 %; gef.: C 12.6 %, H 6.5 %, N 29.9%.

#### 4.1.1 Thermische Zersetzung von Methylammoniumnitrat (25)

MS(EI): m/z (%)= 1(10), 2(10), 12(2), 13(1), 14(17), 15(11), 16(6)[CH<sub>4</sub>], 17(1)[NH<sub>3</sub>], 18(1)[H<sub>2</sub>O], 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(15), 30(28)[NO], 31(3)[CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>], 32(1), 44(16)[CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O], 46(42)[NO<sub>2</sub>]. – IR (Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3492 w, 2233 s, 2215 s, 1674 s, 1659 s, 1300 s, 1282 s: NO; 3015 m: CH<sub>4</sub>; 2955 m, 1053 w: CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>; 2344 w: CO<sub>2</sub>; 2580 w, 1442 m, 1431 m, 1026 m, 758 w, 667 m, 656 m, 589 m.

### 4.2 Darstellung von Dimethylammoniumnitrat (26)

10.0 mL einer 1 M wässrigen Salpetersäure wurden zu 5 mL einer 2 M Lösung von Dimethylamin in Methanol gegeben. Nach Verdunstung von Wasser wurden 1.02 g (94 %) farbloser Kristalle erhalten, die mit Acetonitril gewaschen wurden. – Schmelzpunkt: 97 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 2.55$  (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 8.34 (s, 2 H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 34.4$  (CH<sub>3</sub>). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 1$  (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>),  $-353$  (NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3345 m, 3178 w, 3024 s, 2979 s, 2890 m, 2841 m, 2798 s, 2782 s, 1763 w, 1636 w, 1589 w, 1470 m, 1432 m, 1385 s, 1262 w, 1235 w, 1085 w, 1025 m, 886 w, 868 w, 839 w, 826 m, 805 w, 669 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3035 m, 2974 m,

2858 w, 1484 w, 1042 s, 890 m, 716 w, 406 w, 107 w. –  $C_2H_8N_2O_3$  (108.09): ber.: C 22.2 %, H 7.5 %, N 25.9 %; gef.: C 22.1 %, H 7.6 %, N 25.3 %.

#### 4.2.1 Thermische Zersetzung von Dimethylammoniumnitrat (26)

MS(EI):  $m/z$  (%) = 1(19), 2(29)[ $H_2$ ], 12(5), 13(2), 14(18), 15(13), 16(14)[ $CH_4$ ], 17(6)[ $NH_3$ ], 18(10)[ $H_2O$ ], 19(1), 26(1), 27(5), 28(100)[ $N_2$ ], 29(16), 30(52)[ $NO$ ], 31(2), 32(2), 40(1), 41(1), 42(1), 43(1), 44(36)[ $CO_2$ ,  $N_2O$ ], 46(40)[ $NO_2$ ], 50(1). – IR (Gas):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2234 w, 2205 w, 1674 m, 1659 m, 1299 m, 1290 m:  $NO$ ; 3016 m:  $CH_4$ ; 2957 w, 2851 w, 1586 w, 1487 m:  $(CH_3)_2NH$ ; 2331 w:  $CO_2$ ; 1487 m, 853 m, 651 m.

#### 4.3 Darstellung von Methylhydraziniumnitrat (27)

Eine auf  $-78$  °C gekühlte Lösung von 79.0 g (1.25 mol, 52 ml) rauchender Salpetersäure in 500 ml Dichlormethan wurde bei  $-78$  °C innerhalb von 4 Stunden zu einer Lösung von 57.8 g (1.25 mol) Methylhydrazin in 500 ml Dichlormethan getropft. Während des Zutropfens bildete sich ein farbloser Feststoff, der auf Dichlormethan schwamm. Nachdem die Salpetersäure vollständig zugetropft war, wurde die Kühlung entfernt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 0 °C aufgetaut. Der Feststoff wurde bei 0 °C abgetrennt und mit Dichlormethan, Ether und Pentan gewaschen. Es wurden 113.6 g (83 %) farbloses Methylhydraziniumnitrat erhalten. – Schmelzpunkt: 42 °C (DSC). –  $^1H$ -NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = 1.65 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 6.52 (s, 4 H, NH). –  $^{13}C$ -NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = 37.6 ( $CH_3$ ). –  $^{14}N$ -NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = 1 ( $\underline{NO}_3$ ),  $-330$  ( $CH_3\underline{NH}_2\underline{NH}_2$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3443 m, 3202 s, 3121 s, 3033 m, 2975 s, 2908 m, 2865 s, 2777 s, 2486 m, 1763 m, 1605 m, 1486 m, 1383 s, 1247 m, 1149 w, 1119 m, 1009 m, 933 m, 890 w, 839 w, 836 m, 515 m, 427m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3198 w, 3040 w, 2978 w, 1482 w, 1454 w, 1417 w, 1127 w, 1049 vs, 1009 w, 895 m, 722 w, 710 w. –  $CH_7N_3O_3$  (109.08): ber.: C 11.0 %, H 6.5 %, N 38.5 %; gef.: C 11.0 %, H 6.3 %, N 38.2 %.

#### 4.3.1 Thermische Zersetzung von Methylhydraziniumnitrat (27)

MS(EI):  $m/z$  (%) = 1(8), 2(7), 12(3), 13(3), 14(20), 15(28), 16(11)[ $CH_4$ ], 17(2)[ $NH_3$ ], 18(2)[ $H_2O$ ], 26(1), 27(4), 28(100)[ $N_2, CO$ ], 29(6), 30(44)[ $NO$ ], 31(2)[ $CH_3NH_2$ ], 32(2), 39(1), 41(1), 42(2), 43(4), 44(29)[ $CO_2$ ,  $N_2O$ ], 45(2), 46(7)[ $NO_2$ ], 57(2), 58(2), 61(1). – IR (Gas):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3492 w, 2234 s, 2205 s, 1674 s, 1659 s, 1300 s, 1290 s:  $NO$ ; 3016 m:  $CH_4$ ;

2937 m, 1578 w, 1053 w, 853 m: CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>; 2357 w: CO<sub>2</sub>; 2117 s, 2099 s: CO; 2577 w, 1441 w, 668 m, 589 m.

#### 4.4 Darstellung von *N,N*-Dimethylhydraziniumnitrat (28)

Eine auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von 1.52 g (24.1 mmol) wasserfreier Salpetersäure in 40 mL Dichlormethan wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb von zwei Stunden zu einer Lösung von 1.58 g (26.3 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin in 30 mL Dichlormethan getropft. Während der Addition bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach der Addition wurde die Kühlung entfernt. Nachdem die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Ether und Pentan gewaschen. Es wurden 2.69 g (91 %) eines farblosen Feststoffs erhalten. – Schmelzpunkt:  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 2.72$  (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 8.23 (s, 3 H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 46.8$  (CH<sub>3</sub>). – <sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 1$  (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3443 m, 3268 s, 3150 s, 3026 m, 2975 s, 2923 s, 2711 s, 2616 m, 2527 m, 2484 m, 2462 m, 1389 w, 1763 w, 1625 m, 1606 w, 1475 s, 1459 m, 1384 s, 1247 m, 1200 m, 1139 w, 1100 m, 1081 w, 1059 w, 992 m, 942 m, 836 w, 826 m, 810 w, 498 w, 494 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3291 w, 3196 w, 3042 w, 2972 w, 1463 w, 1046 s, 981 w, 951 w, 813 w, 721 w, 500 w. – C<sub>2</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (123.11): ber.: C 19.5 %, H 7.4 %, N 34.1 %; gef.: C 19.4 %, H 7.3 %, N 33.4 %.

##### 4.4.1 Thermische Zersetzung von *N,N*-Dimethylhydraziniumnitrat (28)

MS(EI): m/z (%) = 1(17), 2(15), 12(3), 13(4), 14(29), 15(55), 16(14)[CH<sub>4</sub>], 17(3)[NH<sub>3</sub>], 18(9)[H<sub>2</sub>O], 19(1), 26(2), 27(10) 28(95)[N<sub>2</sub>,CO], 29(10), 30(100)[NO], 31(3), 32(2), 38(1), 39(2), 40(2), 41(3), 42(31), 43(12), 44(30)[CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O], 45(2), 46(10)[NO<sub>2</sub>], 50(2), 52(1), 57(7) [CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>], 58(2), 61(1), 71(9), 72(16), 73(1). – IR (Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3492 w, 2234 s, 2205 s, 1875 w, 1674 s, 1659 s, 1300 s, 1290 s: NO; 3016 m: CH<sub>4</sub>; 2965 s, 2851s, 1586 m, 1469 m, 1137 m, 783 m: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH; 2331 w: CO<sub>2</sub>; 2117 s, 2099 m: CO; 3086 w, 1586 m, 1469 m, 890 m, 863 m, 589 m.

## 5 Reaktionen mit Natrium-*cis*-hyponitrit

### 5.1 Reaktion von Natrium-*cis*-hyponitrit mit Trimethylchlorsilan

Zu einer Suspension von 0.73 g (7.1 mmol) Natrium-*cis*-hyponitrit in 20 mL Toluol wurde bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam eine Lösung von 0.78 g (7.1 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 mL Toluol getropft. Während der nächsten 10 Minuten wurde eine langsame Gasentwicklung beobachtet. Nach 10 Minuten war die Gasentwicklung beendet. Der Versuch wurde in einer IR-Gaszelle wiederholt, es wurde  $\text{N}_2\text{O}$  im IR-Spektrum beobachtet.

### 5.2 Reaktion von Natrium-*cis*-hyponitrit mit Dimethyldichlorsilan

Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde in einer IR-Gaszelle ein Tropfen Dimethyldichlorsilan zu Natrium-*cis*-hyponitrit gegeben und ein IR-Spektrum aufgenommen. Es wurde  $\text{N}_2\text{O}$  beobachtet.

### 5.3 Reaktion von Natrium-*cis*-hyponitrit mit Bortrichlorid

Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde in einer IR-Gaszelle ein Tropfen einer 1M Lösung von Bortrichlorid in Hexan zu Natrium-*cis*-hyponitrit gegeben und ein IR-Spektrum aufgenommen. Es wurde  $\text{N}_2\text{O}$  beobachtet.

### 5.4 Reaktion von Natrium-*cis*-hyponitrit mit Phosphortrichlorid

Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde in einer IR-Gaszelle ein Tropfen Phosphortrichlorid zu Natrium-*cis*-hyponitrit gegeben und ein IR-Spektrum aufgenommen. Es wurde  $\text{N}_2\text{O}$  beobachtet.

## 6 Darstellung von Verbindungen von 5,5'-Azotetrazolat

### 6.1 Darstellung von Lithium-5,5'-azotetrazolat-hexahydrat (29)

1.00 g (5.0 mmol) Lithiumsulfat und 1.58 g (5.2 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden 30 Minuten in 20 mL Wasser gerührt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung erhalten. Nach Verdampfung von Wasser wurden 1.32 g (92 %) gelber Nadeln isoliert. –  $T_{\text{Zers.}} = 335$  °C. – DSC: 64.0 °C (44.0 J/g), 109.2 °C (25.0 J/g), 133.9 °C (581.9 J/g). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3425 m, 3183 m, 1625 w, 1399 s, 1211 m, 1180 m, 1096 m, 1046 m, 891 m, 760 m, 733 s, 693 m, 602 w, 564 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1484 m, 1420 w, 1387 s, 1108 m, 1080 w, 926 w, 111 w. – C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub>(286.06): ber.: C 8.4 %, H 4.2 %, N 49.0 %; gef.: C 11.6 %, H 4.1 %, N 82.6 %.

### 6.2 Darstellung von Natrium-5,5'-azotetrazolat-pentahydrat (30)

Die Synthese erfolgte wie von Thiele beschrieben aus 5-Aminotetrazol, Kaliumpermanganat und NaOH in Wasser. [111] –  $T_{\text{Expl.}} = 248$  °C. – DSC: 115.6 °C (355.5 J/g), 159.3 °C (306.1 J/g). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 4.1$  (H<sub>2</sub>O). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 173.1$  ([N<sub>4</sub>C=N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). – <sup>14</sup>N-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta = -77$  (CN<sub>β</sub>), 2 (CN<sub>α</sub>), 105(-N=N-). – <sup>15</sup>N-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta = -76.2$  (CN<sub>β</sub>), 0.6 (CN<sub>α</sub>), 101.8 (-N=N-). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3612 s, 3544 s, 3435 s, 3389 s, 3248 s, 2443 w, 2257 w, 2216 w, 2152 w, 2106 m, 1685 m, 1628 s, 1401 s, 1165 m, 1096 w, 1082 w, 1065 m, 1044 m, 776 s, 741 s, 732 s, 566 s, 526 s, 398 s. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1480 m, 1420 w, 1386 s, 1088 m, 1058 m, 926 w, 383 w, 223 w, 123 w. – C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>N<sub>10</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(300.14): ber.: C 8.0 %, H 3.4 %, N 46.7 %; gef.: C 8.1 %, H 3.3 %, N 46.6 %.

### 6.3 Darstellung von Kalium-5,5'-azotetrazolat-pentahydrat (31)

1.00 g (3.7 mmol) Kaliumsulfat und 1.30 g (4.3 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden 30 Minuten in 20 mL Wasser gerührt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung erhalten. Nach Verdampfung von Wasser wurden 0.95 g (93 %) gelber Nadeln isoliert. –  $T_{\text{Expl.}} = 243$  °C. – DSC: 40.5 °C (49.1 J/g), 107.5 °C (70.1 J/g), 144.1 °C (326.3 J/g). – IR (KBr-

Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3647 m, 3265 w, 2921 m, 2851 w, 2415 m, 2355 m, 2319 m, 2097 m, 1960 w, 1668 w, 1488 w, 1447 m, 1390 m, 1380 m, 1185 m, 1153 m, 1058 w, 1033 w, 866 m, 846 m, 822 m, 772 m, 727 s, 667 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1482 m, 1416 w, 1378 s, 1189 w, 1155 w, 1079 w, 1065 w, 1053 w, 1041 w, 925 w, 736 w, 340 w, 104 w. – C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>K<sub>2</sub>N<sub>10</sub>O<sub>5</sub>(278.32): ber.: C 7.2 %, H 3.0 %, N 42.1 %; gef.: C 7.5 %, H 2.6 %, N 42.8 %.

#### 6.4 Darstellung von Rubidium-5,5'-azotetrazolat-dihydrat (32)

1.00 g (2.8 mmol) Rubidiumsulfat und 0.90 g (3.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat (37) wurden 30 Minuten in 20 mL Wasser gerührt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung erhalten. Nach Verdampfung von Wasser wurden 0.94 g (90 %) gelber Nadeln isoliert. –  $T_{\text{Expl.}} = 239$  °C. – DSC: 96.9 °C (200.5 J/g). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3440 s, 3281 s, 2550 w, 2509 w, 2442 w, 2103 w, 2062 w, 1981 w, 1887 w, 1791 w, 1710 m, 1519 w, 1453 w, 1395 m, 1292 w, 1199 w, 1156 m, 1073 w, 1056 w, 1033 m, 933 w, 847 w, 773 w, 736 m, 666 m, 565 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1494 s, 1418 w, 1386 s, 1361 w, 1200 w, 1155 w, 1082 m, 1059 m, 1036 w, 924 w, 348 w, 104 w. – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Rb<sub>2</sub> (371.05): ber.: C 6.4 %, H 1.1 %, N 37.7 %; gef.: C 6.4 %, H 0.9 %, N 38.0 %.

#### 6.5 Darstellung von Caesium-5,5'-azotetrazolat-dihydrat (33)

1.00 g (2.2 mmol) Caesiumsulfat und 0.72 g (2.4 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden 30 Minuten in 20 mL Wasser gerührt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung erhalten. Nach Verdampfung von Wasser wurden 0.93 g (91 %) gelber Nadeln isoliert. –  $T_{\text{Expl.}} = 237$  °C. – DSC: 40.3 °C. – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3314 m, 3244 m, 2924 s, 2853 m, 1742 w, 1593 w, 1463 w, 1389 m, 1382 m, 1195 w, 1179 w, 1146 w, 1064 w, 1052 w, 1039 w, 773 w, 728 s, 661 w, 559 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1494 s, 1467 w, 1413 w, 1381 s, 1356 w, 1313 w, 1197 w, 1154 w, 1080 w, 1068 m, 1057 m, 1035 w, 923 w, 340 w, 98 w. – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cs<sub>2</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (465.93): ber.: C 5.2 %, H 0.9 %, N 30.1 %; gef.: C 5.3 %, H 0.8 %, N 29.9 %.

#### 6.6 Darstellung von Magnesium-5,5'-azotetrazolat-octahydrat (34)

1.00 g (4.6 mmol) Magnesiumsulfat und 1.44 g (4.8 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden 30 Minuten in 20 mL Wasser gerührt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung

erhalten. Nach Verdampfung von Wasser wurden 0.23 g (15 %) gelber Nadeln isoliert. –  $T_{\text{Expl.}} = 231 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3256 \text{ s, } 2881 \text{ w, } 2832 \text{ w, } 1668 \text{ m, } 1639 \text{ m, } 1529 \text{ w, } 1428 \text{ w, } 1393 \text{ m, } 1386 \text{ m, } 1323 \text{ w, } 1199 \text{ w, } 1053 \text{ w, } 767 \text{ w, } 736 \text{ m, } 657 \text{ m}$ . – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1499 \text{ m, } 1452 \text{ w, } 1416 \text{ w, } 1375 \text{ s, } 1200 \text{ w, } 1086 \text{ w, } 1062 \text{ m, } 932 \text{ w, } 112 \text{ w}$ . –  $\text{C}_2\text{H}_{16}\text{MgN}_{10}\text{O}_8$  (332.5): ber.: C 7.2 %, H 4.8 %, N 42.1 %; gef.: C 7.5 %, H 4.4 %, N 34.3 %.

### 6.7 Darstellung von Calcium-5,5'-azotetrazolat-octahydrat (35)

1.00 g (4.3 mmol) Calciumsulfat und 1.35 g (4.5 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden 30 Minuten in 20 mL Wasser gerührt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung erhalten. Nach Verdampfung von Wasser wurden 1.11 g (74 %) gelber Nadeln isoliert. –  $T_{\text{Expl.}} = 221 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3513 \text{ s, } 3425 \text{ s, } 3250 \text{ s, } 2950 \text{ s, } 2925 \text{ s, } 2850 \text{ s, } 2251 \text{ w, } 2093 \text{ w, } 1659 \text{ m, } 1619 \text{ m, } 1510 \text{ w, } 1463 \text{ w, } 1398 \text{ s, } 1375 \text{ m, } 1201 \text{ m, } 1193 \text{ w, } 1063 \text{ m, } 1042 \text{ w, } 943 \text{ w, } 821 \text{ w, } 772 \text{ w, } 734 \text{ m, } 672 \text{ w, } 614 \text{ w, } 563 \text{ w, } 444 \text{ w}$ . – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1496 \text{ m, } 1479 \text{ w, } 1435 \text{ w, } 1416 \text{ w, } 1394 \text{ s, } 1377 \text{ s, } 1202 \text{ w, } 1089 \text{ w, } 1070 \text{ s, } 1051 \text{ w, } 929 \text{ w, } 336 \text{ w, } 143 \text{ w}$ . –  $\text{C}_2\text{H}_{16}\text{CaN}_{10}\text{O}_8$  (348.29): ber.: C 6.9 %, H 4.6 %, N 40.2 %; gef.: C 6.6 %, H 4.4 %, N 40.2 %.

### 6.8 Darstellung von Strontium-5,5'-azotetrazolat-hexahydrat (36)

Zu einer Lösung von 1.00 g (4.8 mmol) Natrium-5,5'-azotetrazolat in 20 mL Wasser wurden 1.28 g (4.8 mmol) Strontiumchlorid-hexahydrat gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten gerührt, dann wurde ein gelber Feststoff abfiltriert. Nach Trocknung an Luft wurden 1.42 g (82 %) erhalten. **36** wurde aus Wasser umkristallisiert. –  $T_{\text{Expl.}} = 238 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . – DSC:  $76.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (51.7 J/g),  $130.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (132.7 J/g),  $139.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (285.6 J/g). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3378 \text{ s, } 3225 \text{ s, } 2967 \text{ m, } 2926 \text{ m, } 2844 \text{ m, } 2439 \text{ m, } 1651 \text{ m, } 1468 \text{ w, } 1396 \text{ m, } 1384 \text{ s, } 1258 \text{ w, } 1203 \text{ w, } 1161 \text{ w, } 1083 \text{ w, } 1068 \text{ w, } 1039 \text{ w, } 855 \text{ w, } 802 \text{ w, } 760 \text{ w, } 734 \text{ w, } 662 \text{ w, } 554 \text{ w}$ . – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1488 \text{ m, } 1420 \text{ w, } 1382 \text{ s, } 1203 \text{ w, } 1165 \text{ w, } 1094 \text{ m, } 1071 \text{ m, } 1042 \text{ w, } 918 \text{ w, } 336 \text{ w}$ . –  $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Sr}$  (359.80): ber.: C 6.7 %, H 3.4 %, N 38.9 %; gef.: C 6.7 %, H 3.2 %, N 38.6 %.

### 6.9 Darstellung von Barium-5,5'-azotetrazolat-pentahydrat (37)

Zu einer Lösung von 50.00 g (0.167 mol) Natrium-5,5'-azotetrazolat-pentahydrat (**30**) in 20 mL Wasser wurden 52.67 g (0.167 mol) Bariumchlorid-dihydrat gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten gerührt, dann wurde ein gelber Feststoff abfiltriert. Nach Trocknung des Feststoffs an Luft wurden 58.64 g (90 %) erhalten. **37** wurde aus viel Wasser umkristallisiert. Wasser wurde durch vierwöchige Lagerung im Exsikkator über Phosphorpentoxid entfernt. –  $T_{\text{Expl.}} = 211 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . – DSC:  $129.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (265.2 J/g). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3401 \text{ m}, 3276 \text{ m}, 3142 \text{ m}, 2954 \text{ m}, 2926 \text{ m}, 2446 \text{ w}, 2220 \text{ w}, 2037 \text{ w}, 1609 \text{ m}, 1504 \text{ w}, 1450 \text{ w}, 1399 \text{ s}, 1199 \text{ m}, 1161 \text{ m}, 1061 \text{ w}, 1039 \text{ w}, 805 \text{ m}, 774 \text{ w}, 735 \text{ m}, 675 \text{ w}, 562 \text{ m}$ . – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 1488 \text{ m}, 1428 \text{ w}, 1391 \text{ s}, 1365 \text{ w}, 1163 \text{ w}, 1090 \text{ w}, 1068 \text{ m}, 1044 \text{ w}, 922 \text{ w}, 357 \text{ w}, 206 \text{ w}, 111 \text{ w}$ . –  $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BaN}_{10}\text{O}_5$  (391.49): ber.: C 6.1 %, H 2.6 %, 35.8 N %; gef.: C 6.3 %, H 3.0 %, N 35.3 %.

### 6.10 Darstellung von Aluminium-5,5'-azotetrazolat-hydrat (38)

1.00 g (1.6 mmol) Aluminiumsulfat-hexadecahydrat und 1.45 g (4.8 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden 30 Minuten in 20 mL Wasser gerührt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung erhalten. Nach Verdampfung von Wasser wurden 0.35 g gelber Nadeln isoliert. – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2956 \text{ s}, 2845 \text{ s}, 2405 \text{ m}, 2400 \text{ m}, 2321 \text{ m}, 1601 \text{ m}, 1505 \text{ w}, 1489 \text{ w}, 1464 \text{ w}, 1442 \text{ w}, 1409 \text{ m}, 1398 \text{ s}, 1381 \text{ w}, 1228 \text{ w}, 1213 \text{ w}, 1190 \text{ w}, 1121 \text{ w}, 1085 \text{ w}, 950 \text{ w}, 869 \text{ w}, 797 \text{ m}, 738 \text{ s}, 725 \text{ m}, 667 \text{ w}, 613 \text{ w}, 553 \text{ m}$ . – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 1488 \text{ m}, 1399 \text{ s}, 1385 \text{ s}, 1124 \text{ m}, 1110 \text{ m}, 1089 \text{ m}, 931 \text{ w}$ . –  $\text{C}_6\text{N}_3\text{OAl}_2 \cdot 16\text{--}18 \text{ H}_2\text{O}$ : gef.: C 8.8 %, H 3.7 %, N 46.1 %.

### 6.11 Darstellung von Yttrium-5,5'-azotetrazolat-docosahydrat (39)

1.00 g (2.1 mmol) Yttriumsulfat und 1.94 g (0.64 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden 30 Minuten in 20 mL Wasser gerührt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung erhalten. Nach Verdampfung von Wasser wurden 0.54 g (24 %) gelber Nadeln isoliert. – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3598 \text{ m}, 3542 \text{ m}, 3191 \text{ s}, 2391 \text{ m}, 1649 \text{ m}, 1629 \text{ m}, 1448 \text{ w}, 1403 \text{ s}, 1207 \text{ m}, 1172 \text{ w}, 1083 \text{ w}, 1061 \text{ w}, 1043 \text{ w}, 951 \text{ w}, 770 \text{ s}, 727 \text{ s}, 667 \text{ s}, 575 \text{ m}$ . – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 1487 \text{ m}, 1453 \text{ w}, 1424 \text{ w}, 1388 \text{ s}, 1365 \text{ w}, 1209 \text{ w}, 1177 \text{ w}, 1103 \text{ w},$

1085 w, 1076 w, 1062 w, 926 w, 734 w, 356 w, 206 w, 124 w. –  $C_6H_{44}N_{30}O_{22}Y_2$  (1066.53):  
ber.: C 6.8 %, H 4.2 %, 40.2 N %; gef.: C 8.1 %, H 4.2 %, N 40.2 %.

### 6.12 Darstellung von Lanthan-5,5'-azotetrazolat-hydrat (40)

1.00 g (1.8 mmol) Lanthansulfat und 1.60 g (5.3 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden 30 Minuten in 20 mL Wasser gerührt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung erhalten. Nach Verdampfung von Wasser wurden 0.57 g gelber Nadeln isoliert. – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2954 m, 2925 s, 2854 m, 2148 w, 1623 w, 1535 w, 1512 w, 1459 m, 1398 m, 1384 m, 1259 w, 1228 w, 1096 w, 1032 w, 968 w, 879 w, 799 w, 730 m, 630 w, 563 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 1479 m, 1429 w, 1390 s, 1109 w, 1088 w, 1074 w, 931 w. –  $C_6N_{30}La_2 \cdot 20-24 H_2O$ : gef.: C 6.1 %, H 3.8 %, N 34.7 %.

### 6.13 Darstellung von Cer-5,5'-azotetrazolat-hydrat (41)

1.00 g (1.8 mmol) Cer(III)sulfat und 1.60 g (5.3 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden 30 Minuten in 20 mL Wasser gerührt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung erhalten. Nach Verdampfung von Wasser wurden 0.45 g gelber Nadeln isoliert. – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3129 m, 1624 m, 1550 w, 1529 w, 1452 w, 1408 m, 1394 m, 1361 m, 1208 w, 1184 w, 1169 w, 1048 m, 768 s, 743 s, 650 s, 627 s, 570 s. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 1478 m, 1437 w, 1396 s, 1388 m, 1110 w, 1090 w, 1073 m, 1053 w, 934 w. –  $C_6N_{30}Ce_2 \cdot 14-18 H_2O$ : gef.: C 6.8 %, H 2.8 %, N 36.6 %.

### 6.14 Darstellung von Neodym-5,5'-azotetrazolat-hydrat (42)

1.00 g (1.7 mmol) Neodymsulfat und 1.56 g (5.2 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden 30 Minuten in 20 mL Wasser gerührt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung erhalten. Nach Verdampfung von Wasser wurden 0.27 g gelber Nadeln isoliert. – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3138 s, 2946 m, 2880 m, 2811 m, 2346 w, 2148 w, 1626 w, 1498 w, 1442 w, 1404 s, 1396 m, 1332 w, 1203 w, 1182 w, 1064 w, 771 m, 743 s, 730 m, 673 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 1477 m, 1426 w, 1394 s, 1111 w, 1091 w, 1067 m, 929 w.

### 6.15 Darstellung von Gadolinium-5,5'-azotetrazolat-hydrat

1.00 g (1.7 mmol) Gadoliniumsulfat und 1.50 g (5.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden 30 Minuten in 20 mL Wasser gerührt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung erhalten. Nach Verdampfung von Wasser wurden 0.36 gelber Nadeln isoliert. – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3173 m, 2894 w, 2146 w, 1656 w, 1541 s, 1454 s, 1416 m, 1345 m, 1221 w, 1049 w, 1022 w, 962 w, 941 w, 730 w, 681 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2935 w, 1488 m, 1477m, 1424 w, 1390 s, 1084 w, 1066 m, 967 w, 943 w, 680 w.

### 6.16 Reaktion von Ce(+IV)sulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat

1.00 g (3.0 mmol) Cer(+IV)sulfat und 1.81 g (6.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden in 30 mL Wasser gerührt. Während des Rührens bildete sich unter Gasentwicklung ein brauner Feststoff. Aufgrund der Zersetzung wurde auf die Aufarbeitung verzichtet.

### 6.17 Darstellung von Bis-tetraphenylarsonium-5,5'-azotetrazolat (43)

0.13 g (0.62 mmol) Natrium-5,5'-azotetrazolat und 0.52 g (1.24 mmol) Tetraphenylarsoniumchlorid wurden in 20 mL DMF zwei Wochen gerührt. Dann wurde die orange Lösung abgetrennt. Nach Entfernen von DMF im Vakuum wurden 435 mg (76 %) oranger Kristalle erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 7.77 – 7.92 (m, PhH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 121.0 (C-As), 130.9 (C<sub>α</sub>), 133.1 (C<sub>β</sub>), 134.3 (C<sub>γ</sub>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3421 m, 3158 m, 3085 m, 3047 m, 3011 m, 2228 m, 2189 w, 2158 w, 2130 s, 2101 w, 2037 m, 1998 s, 1660 m, 1578 m, 1480 s, 1438 s, 1373 m, 1338 m, 1308 m, 1282 w, 1184 m, 1171 w, 1162 w, 1081 s, 1022 w, 997 s, 931 w, 855 w, 752 s, 742 s, 723 m, 690 s, 612 w, 557 w, 521 w, 478 s, 467 s, 363 m, 351 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3061 m, 1578 m, 1466 m, 1397 m, 1361 s, 1019 m, 1001 m, 913 w, 672 m, 240 w, 108 w. – C<sub>50</sub>H<sub>40</sub>As<sub>2</sub>N<sub>10</sub> (930.76): ber.: C 64.52 %, H 4.3 %, N 15.0 %; gef.: C 65.8 %, H 4.6 %, N 11.1 %.

### 6.18 Reaktion von Lithium-5,5'-azotetrazolat mit Hydrazin

0.75 g (4.2 mmol) Lithium-5,5'-azotetrazolat **29** wurden in 10 mL wasserfreien Hydrazin aufgelöst. Es bildete sich eine orange Lösung. Hydrazin wurde im Ölpumpenvakuum

entfernt, bis eine gesättigte Lösung erhalten wurde. Nach 4 Wochen haben sich farblose Kristalle in der orangen Lösung gebildet. Auf weitere Aufarbeitung des zersetzten Salzes wurde verzichtet.

### 6.19 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit Hydrazin

1.48 g (7.0 mmol) Natrium-5,5'-azotetrazolat wurden in 10 mL wasserfreiem Hydrazin gelöst. Es bildete sich eine gelbe Lösung. Hydrazin wurde im Ölpumpenvakuum entfernt, bis die Lösung gesättigt war. Nach zwei Wochen begann die Abscheidung eines farblosen Feststoffs. Auf weitere Aufarbeitung wurde aufgrund der Zersetzung verzichtet.

### 6.20 Darstellung von Barium-*N,N'*-ditetrazolatohydrazin-trihydrazin (44)

1.28 g (4.2 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden in 15 mL wasserfreiem Hydrazin gelöst. Es bildete sich eine rote Lösung, aus der sich schnell ein farbloser Feststoff abschied. Nach zwei Stunden war die rote Farbe vollständig verschwunden. Es wurden 1.56 g (93 %) eines farblosen Feststoffs erhalten. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 3.21$  s, 6.83 s. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 167.0$ . –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = -328$ . – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3318 m, 2961 s, 2228 w, 1582 m, 1350 w, 1269 m, 1098 m, 1016 m, 798 s, 398 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3332 m, 33319 m, 3281 m, 3193 w, 1623 w, 1509 w, 1478 w, 1387 w, 1216 m, 1196 w, 1156 w, 1108 m, 1048 s, 1002 w, 918 w, 823 w, 766 w, 583 w, 449 w, 349 w, 235 w, 220 w, 184 w, 115 m. –  $\text{C}_2\text{H}_{14}\text{BaN}_{16}$  (399.57): ber.: C 6.0 %, H 3.5 %, N 56.1 %; gef.: C 6.2 %, H 3.4 %, N 54.1 %.

### 6.21 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit NOCl

66 mg (1.0 mmol) Nitrosylchlorid wurden bei  $-30$  °C zu einer Suspension von 105 mg (0.5 mmol) Natrium-5,5'-azotetrazolat in 15 mL Acetonitril kondensiert. Es bildete sich eine braungelbe Lösung, die nach 2 Stunden Rühren abgetrennt wurde. Acetonitril wurde bei  $-20$  °C im Ölpumpenvakuum entfernt. Ein brauner Rückstand wurde erhalten, dessen Schwingungsspektrum keine Banden von  $\text{NO}^+$  enthielten. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3532 s, 3315 s, 3234 s, 2444 w, 2112 w, 1615 m, 1403 s, 1199 m, 1159 m, 1059 m, 1041 m, 775 m, 740 s, 563 s. – Raman (100 mW) :  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1482 m, 1427 w, 1388 s, 1200 w, 1163 w, 1097 w, 1064 m, 928 w.

## 6.22 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit $[\text{NO}_2]^+[\text{BF}_4]^-$

Beim Vereinigen der Feststoffe Nitroniumtetrafluoroborat und Natrium-5,5'-azotetrazolat erfolgte eine Explosion. Zu einer Suspension von 132 mg (1.0 mmol)  $[\text{NO}_2]^+[\text{BF}_4]^-$  in 20 mL Acetonitril wurden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  105 mg (0.5 mmol) Natrium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Innerhalb einer Reaktionszeit von 4 Stunden wurde unter sehr schwacher Gasentwicklung eine braune Suspension erhalten. Acetonitril wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde ein brauner Feststoff erhalten. – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3443 s, 1635 w, 1306 w, 1123 s, 1084 s, 1064 s, 1037 s, 551 w, 534 m, 522 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2907 w, 733 s, 379 w, 293 w.

## 6.23 Darstellung von Diammonium-5,5'-azotetrazolat (45)

150 mg Barium-5,5'-azotetrazolat wurden zu einer Lösung von 66 mg (0.50 mmol) Ammoniumsulfat in 10 mL Wasser gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde die gelbe Lösung durch Filtration abgetrennt. Nach Verdunstung des Wassers wurden 95 mg (95 %) gelber Kristalle erhalten. – Smp.:  $204\text{ }^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 7.05$  (NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 173.2$  ( $[\text{N}_4\text{C-N=N-CN}_4]^{2-}$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -355$  ( $[\text{NH}_4]^+$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3436 m, 3187 s, 3314 s, 3019 s, 2879 s, 2439 w, 2247 w, 2221 w, 2184 w, 2152 w, 2106 w, 2079 w, 1931 w, 1796 w, 1706 m, 1635 w, 1470 s, 1445 s, 1436 s, 1392 s, 1198 s, 1185 m, 1169 s, 1109 w, 1074 w, 1057 w, 1043 w, 776 m, 735 s, 616 w, 560 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1485 m, 1417 w, 1384 s, 1358 w, 1198 w, 1167 w, 1082 m, 1061 m, 919 w, 340 w, 183 w, 100w. –  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_{12}$  (200.16): ber.: C 12.0 %, H 4.0 %, N 84.0 %; gef.: C 11.6 %, H 4.1 %, N 82.6 %.

### 6.23.1 Explosion von Diammonium-5,5'-azotetrazolat (45)

MS(EI):  $m/z(\%) = 2(4)[\text{H}_2], 14(12), 15(1), 16(1)[\text{CH}_4], 17(1)[\text{NH}_3], 28(100)[\text{N}_2]$ .

## 6.24 Darstellung von Bis-methylammonium-5,5'-azotetrazolat (46)

4.8 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu 1.00 g einer 40 % Lösung von Methylamin (12.5 mmol) in Wasser gegeben. Dann wurden 1.45 g (4.8 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat hinzugefügt. Nach 30 Minuten Rühren wurde eine gelbe Lösung erhalten, die abfiltriert wird. Wasser wurde bei  $10^{-2}$  Torr entfernt. Es wurden 0.73 g (67 %) eines gelben

Pulvers erhalten. – Smp. : 165 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 2.47$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.69 (s, 3H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 25.1$  (CH<sub>3</sub>), 173.6 ([N<sub>4</sub>C-N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -336$  ([NH<sub>3</sub>Me]<sup>+</sup>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3432 w, 3277 m, 3160 m, 3044 m, 2756 m, 2521 m, 2412 m, 2317 w, 1958 w, 1820 w, 1653 m, 1642 m, 1568 m, 1487 m, 1409 m, 1385 m, 1323 m, 1259 w, 1220 w, 1184 w, 1115 m, 1081 m, 1036 w, 993 m, 934 m, 856 m, 803 w, 772 s, 725 s, 666 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3033 vw, 2974 vw, 1483 m, 1464 vw, 1444 vw, 1412 w, 1379 s, 1354 vw, 1300 vw, 1196 vw, 1164 vw, 1080 w, 1061 m, 1039 w, 1004 vw, 920 w, 348 vw, 179 vw, 119 vw. – C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (228.28): ber.: C 21.1 %, H 5.3 %, N 73.7 %; gef.: C 20.1 %, H 5.2 %, N 65.5 %.

#### 6.24.1 Explosion von Bis-methylammonium-5,5'-azotetrazolat (46)

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(3), 2(3)[\text{H}_2], 14(11), 15(2), 16(12)[\text{CH}_4], 17(15)[\text{NH}_3], 18(3), 28(100)[\text{N}_2], 29(1), 30(2), 31(1)[\text{CH}_3\text{NH}_2]$ .

#### 6.25 Darstellung von Bis-dimethylammonium-5,5'-azotetrazolat (47)

3.9 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu 5 mL einer 2 M Lösung von Dimethylamin in Methanol gegeben. Dann wurden 1.25 g (4.2 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde eine gelbe Lösung abfiltriert. Das Wasser wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurden 0.79 g (91 %) eines gelben Pulvers erhalten. – Smp.: 148 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 2.61$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.69 (s, 2H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 34.4$  (CH<sub>3</sub>), 172.9 ([N<sub>4</sub>C-N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -351$ . – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3429 m, 3033 s, 2967 s, 2894 s, 2792 s, 2461 s, 2206 w, 2147 w, 2059 w, 2023 w, 1605 m, 1466 m, 1436 m, 1410 w, 1396 s, 1387 s, 1264 w, 1232 w, 1188 s, 1179 m, 1160 s, 1142 w, 1129 w, 1067 w, 1024 s, 891 s, 771 m, 736 s, 619 w, 562 w, 445 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3035 w, 2974 w, 1492 w, 1470 m, 1417 m, 1374 s, 1188 w, 1073 w, 1043 m, 1032 m, 923 w, 890 w. – C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>12</sub> (256.27): ber.: C 28.1 %, H 6.3 %, N 65.6 %; gef.: C 26.8 %, H 6.2 %, N 60.8 %.

#### 6.25.1 Explosion von Bis-dimethylammonium-5,5'-azotetrazolat (47)

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(1), 2(9)[\text{H}_2], 14(11), 15(2), 16(3)[\text{CH}_4], 28(100)[\text{N}_2], 29(1), 40(1), 42(1), 44(1)$ . IR (Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 965 w(NH<sub>3</sub>), 930 w(NH<sub>3</sub>).

**6.26 Darstellung von Bis-trimethylammonium-5,5'-azotetrazolat (48)**

3.9 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu 2.00 g einer 40 % Lösung von Trimethylamin (13.6 mmol) in Wasser getropft. Dann wurden 1.25 g (4.2 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat zugegeben. Nach 30 Minuten wurde eine gelbe Lösung abfiltriert und Wasser im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurden 0.78 g (70 %) eines gelben Pulvers erhalten. – Smp.: 138 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 2.64$  (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.91 (s, 1H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 44.8$  ( $\text{CH}_3$ ), 173.0 ( $[\text{N}_4\text{C-N=N-CN}_4]^{2-}$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -352$  ( $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}]^+$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3429 m, 3128 s, 3033 s, 2909 s, 2850 s, 2784 s, 2630 m, 2579 m, 2432 w, 1647 m, 1523 m, 1501 m, 1460 m, 1432 m, 1390 s, 1366 w, 1336 w, 1260 w, 1217 w, 1196 m, 1163 s, 1124 s, 1071 w, 1055 w, 1041 w, 1003 m, 985 m, 965 m, 927, 774 m, 732 s, 620 s, 562 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3027 w, 2954 w, 1471 m, 1419 w, 1378 s, 1083 w, 1034 m, 1020 m, 918 w. –  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_{12}$  (284.33): ber.: C 33.8 %, H 7.1 %, N 59.1 %; gef.: C 33.2 %, H 7.4 %, N 53.2 %.

**6.26.1 Explosion von Bis-trimethylammonium-5,5'-azotetrazolat (48)**

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(7), 2(10)[\text{H}_2], 13(1), 14(14), 15(28), 16(4)[\text{CH}_4], 17(5)[\text{NH}_3], 18(15), 26(1), 27(3), 28(100)[\text{N}_2], 29(5), 30(15), 32(2), 39(1), 40(3), 41(3), 42(16), 43(5), 44(3), 56(1), 57(2), 58(35), 59(15)[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ .

**6.27 Darstellung von Bis-tetramethylammonium-5,5'-azotetrazolat (49)**

Zu einer Lösung von 0.25 g (1.0 mmol) Bis-tetramethylammoniumsulfat in 20 mL Wasser wurden 0.31 g (1.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Die Lösung wurde zwei Stunden gerührt, dann wurde eine orange Lösung abfiltriert. Nach Verdunstung des Wasser wurden 0.20 g (64 %) oranger Nadeln erhalten. – Smp.: 202 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 3.10$  ( $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 54.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 173.5 ( $[\text{N}_4\text{C-N=N-CN}_4]^{2-}$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -339$  ( $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3436 s, 3033 s, 2967 w, 2190 w, 2023 w, 1632 w, 1489 s, 1406 m, 1395 w, 1376 s, 1287 w, 1176 m, 1148 m, 1073 w, 1054 w, 1028 m, 1019 m, 949 s, 918 w, 773 m, 726 s, 557 m, 464 m, 456 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3032 w, 2950 w, 1482 m, 1456 w, 1407 w, 1377 s, 1178 w, 1147 w, 1075 w, 1044 m, 919 w. 749 w. –  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_{12}$  (312.38): ber.: C 38.5 %, H 7.7 %, N 53.8 %; gef.: C 37.1 %, H 6.9 %, N 51.7 %.

**6.27.1 Explosion von Bis-tetramethylammonium-5,5'-azotetrazolat (49)**

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(6), 2(6), 12(1), 13(2), 14(15), 15(28), 16(2)$  [ $\text{CH}_4$ ],  $17(1)$  [ $\text{NH}_3$ ],  $18(3), 26(2), 27(4), 28(100)$  [ $\text{N}_2$ ],  $29(4), 30(15), 38(1), 40(5), 41(8), 42(17), 43(4), 44(3), 50(1), 52(1), 56(1), 57(4), 58(34), 59(14)$  [ $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ],  $60(1)$ . – IR(Gas):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3334$  w( $\text{NH}_3$ ),  $2964$  s,  $2823$  s,  $2774$  s,  $2198$  w( $\text{HN}_3$ ),  $2117$ ( $\text{HN}_3$ ),  $2098$  w( $\text{HN}_3$ ),  $1479$  m,  $1458$  m,  $1281$  m,  $1184$ ,  $1121$  w,  $1043$  w,  $966$  w( $\text{NH}_3$ ),  $931$  w( $\text{NH}_3$ ),  $847$  w,  $826$  w.

**6.28 Reaktion von Hydroxylammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat (50)**

100 mg (0.61 mmol) Hydroxylammoniumsulfat wurden in 5 mL Wasser gelöst. Unter Rühren wurden 183 mg (0.61 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat zugegeben. Nach 2 Minuten wurde eine gelbe Lösung abfiltriert, und Wasser im Vakuum entfernt. Die Lösung schäumte bereits während der Entfernung des Lösungsmittels, es wurde ein gelbbraunes Pulver erhalten. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 4.52$  (s, NH / OH). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2985$  m,  $2926$  m,  $2855$  m,  $1598$  w,  $1420$  s,  $1393$  s,  $1371$  s,  $1214$  m,  $1112$  s,  $1087$  s,  $1057$  s,  $1022$  s,  $962$  s,  $861$  s,  $774$  m,  $757$  m,  $735$  s,  $714$  s,  $592$  s,  $555$ s. – Raman (100 mW) :  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 1644$  w,  $1490$  m,  $1473$  m,  $1390$  s,  $1368$  m,  $1208$  w,  $1092$  m,  $1061$  w,  $1021$  w,  $919$  w,  $336$  w,  $135$  w.

**6.29 Darstellung von Hydrazinium(2+)-5,5'-azotetrazolat (51)**

130 mg (1.00 mmol) [ $\text{N}_2\text{H}_6$ ][ $\text{SO}_4$ ] wurden in 5 mL Wasser gelöst. Unter Rühren wurden 150 mg (0.50 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat zugegeben. Nach 5 Minuten wurde eine gelbe Lösung abfiltriert und Wasser im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde ein gelbes Pulver erhalten. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 8.70$  (s, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 170.5$  ([ $\text{N}_4\text{C-N=N-CN}_4$ ] $^{2-}$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -320$  ( $\text{H}_3\text{N-NH}_2$ ). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3105$  m,  $2098$  w,  $1607$  m,  $1514$  w,  $1404$  s,  $1258$  w,  $1149$  s,  $1045$  m,  $968$  m,  $792$  w,  $738$  m,  $690$  m,  $572$  m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 1637$  w,  $1485$  s,  $1460$  w,  $1426$  w,  $1393$  s,  $1205$  w,  $1163$  w,  $1099$  m,  $1079$  m,  $1057$  w,  $924$  w,  $346$  w,  $127$  w.

**6.30 Darstellung von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrat (52)**

Ein Mischung von 2.00 g (6.6 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat, 1.64 g (6.3 mmol) [ $\text{N}_2\text{H}_6$ ] $^{2+}$ [ $\text{SO}_4$ ] $^{2-}$  und 0.32 g (6.3 mmol) Hydrazinhydrat wurde in 50 mL Wasser 30 Minuten

gerührt. Die gelbe Lösung wurde abfiltriert. Nach Verdunstung des Wassers wurden 1.45 g (87%) langer gelber Nadeln erhalten. –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 6.74$  ( $\text{N}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO)  $\delta = 173.0$ . –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -333$  ( $\text{H}_2\text{NNH}_3$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3280 – 2570 s, 2154 m, 2064 1651 m, 1612 m, 1532 m, 1455 m, 1405 s, 1332 w, 1309 w, 1286 w. 1190 m 1176 m, 1159 s, 1117 s, 1087 s, 1046 m, 1037 m, 970 s, 848 m, 770 m, 736 m, 725 m, 633 m, 620 m, 565 w, 533 w, 459 m, 318 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3178 vw, 1478 s, 1430 w, 1387 vs, 1087 w, 1056 s, 966 w, 923 w, 155 w, 108 w. –  $\text{C}_2\text{H}_{14}\text{N}_{14}\text{O}_2$ (266.25): C 9.02 %, H 5.30 %, N 73.66 %; gef.: C 7.76 %, H 4.57 %, N 60.33 %.

### 6.30.1 Explosion von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrat (52)

MS(EI):  $m/z$  (%)=1(1), 2(9) [ $\text{H}_2$ ], 14(12), 16(2) [ $\text{CH}_4$ ], 17(1) [ $\text{NH}_3$ ], 18(2) [ $\text{H}_2\text{O}$ ], 19(1), 27(1), 28(100)[ $\text{N}_2$ ], 29(1). – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3650-3500 m [ $\text{H}_2\text{O}$ ], 3360 w, 1626 w, 1150-800 [ $\text{NH}_3$ ], 3015 [ $\text{CH}_4$ ], 2960 w, 2820 w [ $\text{N}(\text{CH}_3)_x\text{H}_{2-x}$ ].

### 6.31 Darstellung von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat (53)

Das Wasser des Dihydrates  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+_2[\text{N}_4\text{C-N=N-CN}_4]^{2-} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **52** wurde innerhalb von zwei Tagen bei 100 °C im Ölpumpenvakuum entfernt. – Smp.: 194 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 6.94$  ( $\text{N}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO)  $\delta = 173.6$ . –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -335$  ( $\text{H}_2\text{NNH}_3$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3442 m, 3334 s, 3268 m, 3180 m, 3063-2650 s, 2198 m, 2081 m, 1640 m, 1590 m, 1544 m, 1503 w, 1454 w, 1396 s, 1279 w, 1193 m, 1159 m, 1123 s, 1085 s, 1044 m, 1037 m, 968 s, 774 m, 736 s, 619 m, 563 m, 476 m, 310 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1477 m, 1418 w, 1380 vs, 1086 m, 1053 m, 1034 w, 922 w, 348 w. –  $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_{14}$ (230.20): ber.: C 10.4 %, H 4.4 %, N 85.2 %, gef.: C 9.8 %, H 4.9 %, N 76.3 %.

#### 6.31.1 Explosion von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat (53)

MS(EI):  $m/z$  (%)=1(1), 2(27) [ $\text{H}_2$ ], 14(12), 16(2) [ $\text{CH}_4$ ], 27(1), 28(100) [ $\text{N}_2$ ], 29(1). – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3334 m, 1626 m, 1150-800 [ $\text{NH}_3$ ], 3017 w [ $\text{CH}_4$ ], 2967 w, 2823 w [ $\text{N}(\text{CH}_3)_x\text{H}_{2-x}$ ].

**6.32 Darstellung von Bisdimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (54)**

10.8 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu einer Lösung von 1.00 g Methylhydrazin (21.7 mmol) in 20 mL Wasser getropft. Dazu wurden 3.33 g (11.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten gerührt, dann wurde eine gelbe Lösung abfiltriert. Wasser wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurden 2.01 g (72 %) eines gelben Pulvers erhalten. – Smp.: 139 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 2.63$  (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.76 (s, 4 H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 37.6$  (CH<sub>3</sub>), 173.2 ([N<sub>4</sub>C-N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -359$  ([NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>]. – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3421 m, 3304 s, 3165 s, 3092 s, 3041 s, 2879 s, 2770 s, 2491 s, 2213 m, 2147 s, 2074 m, 1617 s, 1577 s, 1499 s, 1454 s, 1386 s, 1336 m, 1221 m, 1186 m, 1151 s, 1117 m, 1083 s, 1039 m, 1026 m, 1003 m, 936 m, 881 m, 865 m, 773 s, 744 w, 726 s, 559 m, 441 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3038 vw, 2969 vw, 1478 s, 1428 w, 1405 w, 1379 s, 1372 s, 1185 vw, 1152 vw, 1078 vw, 1052 s, 921 w, 126 vw. – C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>N<sub>14</sub> (258.25): ber.: C 18.6 %, H 5.5 %, N 75.9 %; gef.: C 18.4 %, H 5.4 %, N 73.5 %.

**6.32.1 Explosion von Bis-methylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (54)**

MS(EI):  $m/z$  (%) = 1(6), 2(99)[H<sub>2</sub>], 12(1), 13(1), 14(12), 15(10), 16(12)[CH<sub>4</sub>], 17(1)[NH<sub>3</sub>], 18(1), 26(3), 27(11), 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(1). – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3016 m(CH<sub>4</sub>), 2972 m, 1514 m, 1304 m, 965 s(NH<sub>3</sub>), 930 s(NH<sub>3</sub>), 713 s.

**6.33 Darstellung von Bis-N,N-dimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (55)**

8.3 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu 1.00 g (16.7 mmol) N,N-Dimethylhydrazin getropft. Dann wurden 2.53 g (8.4 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat zu der Reaktionsmischung gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde eine gelbe Lösung abfiltriert. Wasser wurde bei 10<sup>-2</sup> Torr entfernt. Es wurden 1.56 g (66 %) eines gelben Pulvers erhalten. – Smp.: 120 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 2.74$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.14 (s, 3H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 47.5$  (CH<sub>3</sub>), 173.5 ([N<sub>4</sub>C-N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -354$  (N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3443 s, 3312 s, 3260 s, 3231 s, 3172 s, 3033 s, 2975 m, 2747 s, 2703 s, 2527 m, 2147 w, 2037 w, 1624 m, 1473 m, 1420 w, 1398 s, 1244 m, 1202 m, 1183 m, 1161 m, 1142 s, 1129 s, 1083 s, 1060 m, 1032 w, 998 w, 983 m, 950 s, 813 w, 771 w, 737 s, 620 m, 567 w, 532 w, 499 w, 479 w, 440 w, 402 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3308 vw, 3167 vw, 3036 vw, 2968 vw,

1498 m, 1461 vw, 1428 vw, 1390 s, 1302 vw, 1181 vw, 1147 vw, 1086 w, 1043 m, 1026 w, 982 vw, 951 vw, 924 w, 815 vw, 341 vw, 177 vw, 146 vw. – C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>14</sub> (286.30): ber.: C 25.2 %, H 6.3 %, N 68.5 %; gef.: C 24.5 %, H 5.3 %, N 65.3 %.

### 6.33.1 Explosion von Bis-*N,N*-dimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (55)

MS(EI):  $m/z$  (%) = 1(8), 2(73)[H<sub>2</sub>], 12(1), 13(2), 14(14), 15(21), 16(24)[CH<sub>4</sub>], 17(5)[NH<sub>3</sub>], 18(4), 25(8), 26(5), 27(9), 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(3), 30(3), 40(1), 41(2), 41(3), 43(1), 44(2). – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3334 m(NH<sub>3</sub>), 3016(CH<sub>4</sub>) s, 1625 m, 1304 m, 1033 m, 965 s(NH<sub>3</sub>), 930 s(NH<sub>3</sub>), 714 s.

### 6.34 Darstellung von Bis-*N,N'*-dimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (56)

1.64 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu 140 mg (2.4 mmol) *N,N'*-Dimethylhydrazin getropft. Dazu wurden 0.70 g (2.4 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde gerührt, dann wurde die gelbe Lösung abfiltriert. Wasser wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurden 288 mg (84 %) eines gelben Pulvers erhalten. – Smp.: 129 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.61 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 8.02 (s, 3H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 34.2 (CH<sub>3</sub>), 173.1 ([N<sub>4</sub>C=N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). – <sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = -359 ([NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)NH(CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3380 w, 3354 w, 3087 w, 2962 w, 2853 w, 2575 w, 2308 w, 2036 w, 1997 w, 1718 w, 1614 w, 1455 m, 1387 m, 1260 m, 1193 m, 1153 m, 1100 s, 1030 m, 927 w, 897 w, 800 s, 770 w, 734 m, 618 w, 564 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1486 m, 1420 m, 1381 s, 1194 w, 1053 m, 1035 w, 918 w. C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>14</sub> (286.30): ber.: C 25.2 %, H 6.3 %, N 68.5 %; gef.: C 24.6 %, H 6.0 %, N 64.7 %.

### 6.34.1 Explosion von Bis-*N,N'*-dimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (56)

MS(EI):  $m/z$ (%) = 1(3), 2(52)[H<sub>2</sub>], 12(3), 13(1), 14(11), 15(13), 16(9)[CH<sub>4</sub>], 17(1), 18(2), 26(1), 27(2), 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(2), 30(1), 31(1)[CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>] 40(1), 41(1), 42(1), 43(1), 44(19), 58(1). – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3016 w(CH<sub>4</sub>), 2967 w, 2823w, 2774 w, 1515 w, 1288 m, 1195 s, 1123 s, 1045 w, 966 s, 900 w.

**6.35 Darstellung von Bis-*N,N,N*-trimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (57)**

3.00 g (14.8 mmol) *N,N,N*-Trimethylhydraziniumiodid wurde zu einer Suspension von 3.50 g (14.8 mmol) Silber-5,5'-azotetrazolat in 30 mL Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 Stunden gerührt, dann wurde die orange Lösung abgetrennt. Nach Entfernen des Wassers im Vakuum wurde ein oranger Feststoff erhalten. Umkristallisation aus Wasser lieferte orange Nadeln. – Smp.: 196 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D6]DMSO): δ = 3.30 (s, 9 H, (CH<sub>3</sub>), 6.24 (s, 4 H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D6]DMSO): δ = 57.9 (CH<sub>3</sub>), 174.0 ([N<sub>4</sub>C-N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). – <sup>14</sup>N-NMR ([D6]DMSO): δ = -303 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NNH<sub>2</sub>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3443 s, 3216 s, 3114 s, 3018 s, 2945 m, 2850 w, 2430 w, 2421 w, 2103 w, 1763 w, 1698 w, 1632 s, 1480 s, 1384 s, 1292 m, 1188 w, 1158 w, 1092 m, 1069 w, 1038 w, 953 m, 944 s, 921 m, 915 m, 837 w, 826 m, 774 w, 748 w, 735 m, 562 m, 504 m, 470 m, 459 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3033 w, 2964 w, 1482 s, 1457 w, 1407 w, 1377 vs, 1075 w, 1044 m, 919 w, 750 w. – C<sub>8</sub>H<sub>22</sub>N<sub>14</sub> (314.40): ber.: C 30.6 %, H 7.0 %, N 62.4 %; gef.: C 29.7 %, H 6.5 %, N 59.1 %.

**6.35.1 Explosion von Bis-*N,N,N*-trimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (57)**

MS(EI): *m/z* (%) = 1(8), 2(17)[H<sub>2</sub>], 12(1), 12(1), 14(16), 15(21), 16(16)[CH<sub>4</sub>], 17(12)[NH<sub>3</sub>], 18(2), 26(1), 27(2), 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(3), 30(15), 31(1), 32(1), 40(1), 41(2), 42(9)[HN<sub>3</sub>-H], 43(3), 44(10), 57(3), 58(8), 59(3)[N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3332 w(NH<sub>3</sub>), 2966 s(N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2774 s(N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2233 m(HN<sub>3</sub>), 2213(HN<sub>3</sub>), 2117 s(HN<sub>3</sub>), 1459 m, 1272 m, 1183 w, 1033 m, 965 m(NH<sub>3</sub>), 930 m(NH<sub>3</sub>), 847 w.

**6.36 Darstellung von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrazinat (58)**

Eine Mischung von 2.00 g (6.6 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat und 1.64 g (6.3 mmol) [N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>[SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> wurde in 30 mL wasserfreiem Hydrazin 4 Stunden gerührt. Die entstehende gelbe Lösung wurde durch Zentrifugieren abgetrennt. Durch Entfernung von Hydrazin im Ölpumpenvakuum wurde eine gesättigte Lösung hergestellt. Lagerung bei 4 °C führte zu 1.42 g (76 %) gelber Nadeln. – Schmelzpunkt: 185 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D6]DMSO): δ = 5.86 (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O). – <sup>13</sup>C-NMR ([D6]DMSO): δ = 173.7. – <sup>14</sup>N-NMR ([D6]DMSO): δ = -329 (H<sub>2</sub>NNH<sub>3</sub>). – <sup>15</sup>N-NMR ([D6]DMSO): δ = -331.7 (H<sub>2</sub>NNH<sub>3</sub>), -67.3(CN<sub>β</sub>), 13.3 (CN<sub>α</sub>), 102.1(-N=N-). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3436 m, 3334 s, 3268 – 2667 s, 2258 m, 2198 m, 2081 m, 1640 s, 1591 s, 1445 s, 1396 s, 1356 m, 1193 m, 1159 s, 1125 s, 1078 s

1038 m, 1045 m, 967 s, 819 w, 773 m, 735 s, 619 s, 563 m, 478 m, 312 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1478 s, 1412 w, 1374 vs, 1083 w, 1051 s, 1021 w, 921 w. – C<sub>2</sub>H<sub>18</sub>N<sub>18</sub>(294.29): ber.: C 8.16 %, H 6.17 %, N 85.67 %, gef.: C 7.48 %, H 4.89 %, N 76.30 %.

### 6.36.1 Explosion von Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrazinat (58)

MS(EI):  $m/z$  (%)=1(1), 2(13)[H<sub>2</sub>], 14(11), 16(2)[CH<sub>4</sub>], 17(1)[NH<sub>3</sub>], 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(1). – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3330 m, 1626 m, 1150-800 [NH<sub>3</sub>], 3017 w [CH<sub>4</sub>], 2960 w [N(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H<sub>2-x</sub>].

### 6.37 Reaktion von Hydroxylammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Hydrazin

0.16 g (1.0 mmol) Hydroxylammoniumsulfat wurden in 3 mL wasserfreiem Hydrazin gelöst. Unter Rühren wurden 0.30 g (1.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat zugegeben. Nach 30 Minuten wurde eine gelbe Lösung von festen Nebenprodukten abgetrennt. Hydrazin wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten, dessen Schwingungsspektren mit Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrazinat (58) übereinstimmten.

### 6.38 Reaktion von Ammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Hydrazin

66 mg Ammoniumsulfat (0.50 mmol) wurden in 3 mL wasserfreiem Hydrazin gelöst. Unter Rühren wurden 150 mg (0.50 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat zugegeben. Nach 30 Minuten wurde eine gelbe Lösung von festen Nebenprodukten abgetrennt. Hydrazin wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten, dessen Schwingungsspektren mit Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrazinat 58 übereinstimmten.

### 6.39 Reaktion von Hydroxylammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Ammoniak

0.16 g (1.0 mmol) Hydroxylammoniumsulfat wurden bei -50 °C in 5 mL Ammoniak gelöst. Unter Rühren wurden 0.30 g (1.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat zugegeben. Nach 30 Minuten wurde eine gelbe Lösung von festen Nebenprodukten abgetrennt. Nach Verdunstung

von Ammoniak wurde ein gelber Feststoff erhalten, dessen Schwingungsspektren mit Diammonium-5,5'-azotetrazolat **45** übereinstimmten.

#### **6.40 Reaktion von Ammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Ammoniak**

66 g (0.50 mmol) Ammoniumsulfat wurden bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 7 mL Ammoniak gelöst. Unter Rühren wurden 150 mg (0.50 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat zugegeben. Nach 30 Minuten wurde eine gelbe Lösung von festen Nebenprodukten abgetrennt. Nach Verdunstung von Ammoniak wurde ein gelber Feststoff erhalten, dessen Schwingungsspektren mit Diammonium-5,5'-azotetrazolat **45** übereinstimmten.

#### **6.41 Reaktion von Hydrazinium(+1)sulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Ammoniak**

0.16 g (1.0 mmol) Hydrazinium(+1)sulfat wurden bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 7 mL Ammoniak gelöst. Unter Rühren wurden 0.30 g (1.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat zugegeben. Nach 30 Minuten wurde eine gelbe Lösung von festen Nebenprodukten abgetrennt. Nach Verdunstung von Ammoniak wurde ein gelber Feststoff erhalten, dessen Schwingungsspektren mit Diammonium-5,5'-azotetrazolat **45** übereinstimmten.

#### **6.42 Reaktion von $[\text{N}_2\text{H}_5]^+_2[\text{SO}_4]^{2-}$ mit Barium-5,5'-azotetrazolat in wässrigem Ammoniak**

0.16 g (1.0 mmol) Hydrazinium(+1)sulfat und 0.30 g (1.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden in 5 mL Wasser gelöst. 1.0 mL einer 1 M wässrigen Ammoniaklösung wurde zugegeben. Nach 30 Minuten wurde eine gelbe Lösung abfiltriert. Nach Verdampfen von Wasser wurden gelbe Nadeln erhalten, deren Schwingungsspektren mit Hydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrat **52** identisch waren.

#### **6.43 Reaktion von $[\text{N}_2\text{H}_5]^+_2[\text{SO}_4]^{2-}$ mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Cyanamid**

0.16 g (1.0 mmol) Hydrazinium(+1)sulfat, 0.30 g (1.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat und 3.0 g Cyanamid wurden in einem Schlenkgefäß auf  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach dem Schmelzen von Cyanamid bildete sich nach 10 Minuten eine gelbe Lösung. Nach einer weiteren Stunde

bei 50 °C begann die gelbe Farbe zu verschwinden, nach mehreren Stunden ist die Reaktionsmischung farblos. Auf die Aufarbeitung wurde aufgrund der Zersetzung verzichtet.

#### **6.44 Reaktion von Hydroxylammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Cyanamid**

0.16 g (1.0 mmol) Hydroxylammoniumsulfat, 0.30 g (1.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat und 3.0 g Cyanamid wurden in einem Schlenkgefäß auf 50 °C erwärmt. Nach dem Schmelzen von Cyanamid bildete sich eine gelbe Lösung, deren Farbe sich sofort verdunkelte. Nach 20 Minuten war die Reaktionsmischung braun. Aufgrund der Zersetzung wurde auf die Aufarbeitung verzichtet.

#### **6.45 Reaktion von $[\text{N}_2\text{H}_5]^+_2[\text{SO}_4]^{2-}$ mit Barium-5,5'-azotetrazolat in Wasserstoffperoxidlösung**

Zu einer Suspension von 0.30 g (1.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat in 4 mL einer 3 % Wasserstoffperoxidlösung wurden 0.16 g (1.0 mmol) Hydrazinium(+1)sulfat gegeben. Nach 30 Minuten wurde eine gelbe Lösung erhalten, die von festen Nebenprodukten abgetrennt wurde. Nach Verdunsten von Wasser wurden 0.16 g gelber Kristalle erhalten, deren Pulverdiffraktogramm mit Dihydrazinium-5,5'-azotetrazolat-dihydrat (**52**) identisch war.

#### **6.46 Reaktion von $[\text{N}_2\text{H}_5]^+_2[\text{SO}_4]^{2-}$ und Ammoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat**

Zu einer Lösung von 162 mg (1.0 mmol)  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+_2[\text{SO}_4]^{2-}$  und 132 mg (1.0 mmol) Ammoniumsulfat in 10 mL Wasser wurden 602 mg (2 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde die gelbe Lösung abfiltriert. Nach Verdunstung von Wasser wurden gelbe Nadeln von **52** und gelbe Prismen von **45** erhalten.

#### **6.47 Darstellung von Bis-ethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (**59**)**

3.2 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu 0.39 g (6.5 mmol) Ethylhydrazin gegeben. 0.96 g (3.6 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurden zur Reaktionsmischung gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde eine gelbe Lösung abgetrennt und Wasser im

Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurden 0.64 g (70 %) eines gelben Pulvers. Umkristallisation erfolgte aus Wasser. – Smp.: 139 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 1.08$  (s, 3H,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 2.90 (q, 2 H,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.11 (s, 4 H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 10.4$  ( $\text{CH}_3$ ), 46.2 ( $\text{CH}_2$ ), 173.1 ( $[\text{N}_4\text{C-N=N-CN}_4]^{2-}$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3436 m, 3326 s, 3268 m, 3187 m, 3128 m, 3033 m, 2967 m, 2887 m, 2828 m, 2770 m, 2564 m, 2513 m, 2411 w, 2059 w, 1599 s, 1509 w, 1473 w, 1432 w, 1398 s, 1353 m, 1243 w, 1184 w, 1153 w, 1136 m, 1079 m, 1030 m, 1019 w, 952 m, 924 w, 845 w, 808 m, 772 m, 731 s, 563 m, 456 m, 425 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1487 s, 1457 w, 1423 w, 1386 s, 1085 m, 1037 m, 919 w, 847 w, 459 w, 85w. –  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_{14}$  (286.30): ber.: C 25.2 %, H 6.3 %, N 68.5 %; gef.: C 24.5 %, H 4.7 %, N 65.1 %.

#### 6.47.1 Explosion von Bis-ethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (59)

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(10), 2(21)[\text{H}_2], 6(1), 12(1), 13(1), 14(12), 15(6), 16(36)[\text{CH}_4], 17(41)[\text{NH}_3], 18(1), 26(1), 27(2), 28(100)[\text{N}_2], 29(2), 30(1), 32(3), 38(1), 39(1), 40(2), 41(4), 42(1), 43(1), 44(8), 45(1), 56(1), 58(1)$ . – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3334 w( $\text{NH}_3$ ), 966 s, 931 s:  $\text{NH}_3$ ; 3150- 3050 w, 3016 s( $\text{CH}_4$ ), 1625 w, 1305 m:  $\text{CH}_4$ ; 949 m:  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ .

#### 6.48 Darstellung von Bis-tert-butylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (60)

4.5 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu 1.00 g (11.4 mmol) *tert*-Butylhydrazin gegeben. Zu der Reaktionsmischung wurden 1.35 g (4.5 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde eine gelbe Lösung von festen Nebenprodukten abgetrennt. Wasser wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurden 1.41 g (91 %) eines gelben Pulvers erhalten. Umkristallisation erfolgte aus Wasser. – Smp.: 194 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 1.18$  (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 6.92 (s, 4H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = 23.8$  ( $\text{CH}_3$ ), 57.7 ( $\text{C}_q$ ), 172.8 ( $[\text{N}_4\text{C-N=N-CN}_4]^{2-}$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ([D6]DMSO):  $\delta = -305$  ( $t\text{BuNH}_2\text{NH}_2$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3436 m, 3348 s, 3282 m, 3202 m, 3114 m, 3048 s, 2975 s, 2865 s, 2792 s, 3711 s, 2674 s, 2645 s, 2491 s, 2235 w, 2081 w, 1607 s, 1516 w, 1491 m, 1470 m, 1395 s, 1381 s, 1328 w, 1220 m, 1206 m, 1194 m, 1177 m, 1162 m, 1132 m, 1070 w, 1038 m, 956 m, 927 m, 852 m, 773 m, 737 s, 566 m, 518 m, 472 m, 394 m, 364 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2989 w, 2916 w, 1487 m, 1456 w, 1419 m, 1382 s, 1357 w, 1305 w, 1194 w, 1162 w, 1079 m, 1057 m, 930 w,

913 w, 855 w, 732 w, 521w, 122 w. – C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>N<sub>14</sub> (342.40): ber.: C 35.1 %, H 7.6 %, N 57.3 %; gef.: C 35.0 %, H 7.7 %, N 56.8 %.

#### 6.48.1 Explosion von Bis-*tert*-butylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (60)

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(4), 2(6)[\text{H}_2], 14(11), 15(2), 16(3)[\text{CH}_4], 17(5)[\text{NH}_3], 18(1), 27(2), 28(100)[\text{N}_2], 29(3), 30(1), 38(1), 39(2), 40(1), 41(5), 42(1), 43(1), 44(3), 55(1), 56(1), 57(1)$ .  
– IR(Gas):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3334 \text{ w}, 960 \text{ s}, 931 \text{ s}: \text{NH}_3; 3085 \text{ w}, 2967 \text{ s}, 2946 \text{ s}, 2791 \text{ w}, 1625 \text{ w}, 1458 \text{ w}, 1371 \text{ w}, 889 \text{ s}: (\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$ .

#### 6.49 Darstellung von Bis-hexahydropyridazinium-5,5'-azotetrazolat (61)

5.5 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu 1.05 g (14.5 mmol) Hexahydropyridazinium getropft. Dazu wurden 1.66 g (5.5 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten gerührt, dann wurde die gelbe Lösung abfiltriert. Wasser wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurden 1.45 g (78 %) eines gelben Pulvers erhalten. Umkristallisation erfolgte aus Wasser. – Smp.: 172 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 1.56 \text{ (m, 4H)}, 2.85 \text{ (m, 4H, CH}_2\text{N)}, 5.52 \text{ (s, 3H, NH)}$ . – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 24.4 \text{ (CH}_2), 47.1 \text{ (CH}_2\text{N)}, 173.7 \text{ ([N}_4\text{C-N=N-CN}_4\text{]}^{2-})$ . – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3216 \text{ s}, 3054 \text{ m}, 2961 \text{ m}, 2865 \text{ m}, 2807 \text{ m}, 2747 \text{ m}, 2631 \text{ m}, 2541 \text{ m}, 2463 \text{ m}, 1653 \text{ w}, 1587 \text{ w}, 1535 \text{ w}, 1473 \text{ w}, 1446 \text{ w}, 1400 \text{ s}, 1356 \text{ w}, 1260 \text{ m}, 1193 \text{ m}, 1175 \text{ w}, 1156 \text{ w}, 1092 \text{ s}, 1078 \text{ s}, 1065 \text{ s}, 1030 \text{ s}, 1017 \text{ s}, 968 \text{ m}, 855 \text{ m}, 795 \text{ s}, 730 \text{ m}, 583 \text{ m}, 562 \text{ m}, 469 \text{ m}$ . – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2945 \text{ w}, 1479 \text{ s}, 1418 \text{ m}, 1382 \text{ s}, 1090 \text{ w}, 1063 \text{ m}, 1036 \text{ w}, 922 \text{ w}$ . – C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>14</sub> (338.38): ber.: C 35.5 %, H 6.6 %, N 57.9 %; gef.: C 35.1 %, H 6.4 %, N 56.3 %.

#### 6.49.1 Explosion von Bis-hexahydropyridazinium-5,5'-azotetrazolat (61)

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(10), 2(21)[\text{H}_2], 6(1), 12(1), 13(1), 14(12), 15(6), 16(36) [\text{CH}_4], 17(41)[\text{NH}_3], 18(1), 26(1), 27(2), 28(100)[\text{N}_2], 29(2), 30(1), 32(3), 38(1), 39(1), 40(2), 41(4), 42(1), 43(1), 44(8), 45(1), 56(1), 58(1)$ . – IR(Gas):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3334 \text{ w}, 960 \text{ s}, 931 \text{ s}: \text{NH}_3; 2980 \text{ m}$ .

**6.50 Darstellung von Bis-*N*-amino-1-azonia-cyclohexan-5,5'-azotetrazolat (62)**

6.5 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu 1.44 g (14.4 mmol) *N*-Amino-1-azacyclohexan getropft. Dazu wurden 1.95 g (6.5 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten gerührt, dann wurde die gelbe Lösung abfiltriert. Wasser wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurden 1.95 g (82 %) eines gelben Pulvers erhalten. Umkristallisation erfolgte aus Wasser. – Smp.: 142 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = 1.42 (s, 2H, C<sub>γ</sub>H<sub>2</sub>), 1.67 (m, 4H, C<sub>β</sub>H), 3.03 (s, 4H, C<sub>α</sub>H), 8.02 (s, 4H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = 21.4 (C<sub>γ</sub>), 23.3 (C<sub>β</sub>), 56.0 (C<sub>α</sub>), 172.9 ([N<sub>4</sub>C-N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3228 m, 3297 s, 3267 s, 3150 s, 3040 m, 3011 m, 2967 s, 2923 s, 2674 m, 2564 m, 2527 m, 2403 m, 2183 m, 2023 m, 1640 s, 1459 s, 1437 m, 1402 s, 1311 m, 1182 m, 1136 s, 1016 s, 955 s, 857 m, 769 m, 736 s, 569 m, 558 m, 481 m, 410 m, 390 m, 343 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2961w, 2868 w, 1483 s, 1429 w, 1388 s, 1178 w, 1085 w, 1052 w, 1034 m, 1022 m, 923 w, 787 w, 124 w. – C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>14</sub> (366.42): ber.: C 39.3 %, H 7.2 %, N 53.5 %; gef.: C 39.6 %, H 7.2 %, N 52.3 %.

**6.50.1 Explosion von Bis-*N*-amino-1-azonia-cyclohexan-5,5'-azotetrazolat (62)**

MS(EI):  $m/z(\%)$  = 1(3), 2(1), 14(11), 15(1), 16(8), 17(10), 18(1), 28(100), 29(1), 30(1), 44(1). – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3334 w, 965 s, 930 s: NH<sub>3</sub>; 2947 m, 2867 w, 2787 w, 2734 w, 1625 w, 711 w : Piperidin.

**6.51 Darstellung von Bis-2-hydroxyethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (63)**

3.8 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu 0.59 g (7.8 mmol) 2-Hydroxyethylhydrazin gegeben. Zu der Reaktionsmischung wurden 1.14 g (3.8 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde eine gelbe Lösung von festen Nebenprodukten abgetrennt. Nach Entfernen des Wassers im Ölpumpenvakuum wurden 1.03 g eines hochviskosen gelben Öls erhalten, das nach 24 Stunden im Ölpumpenvakuum fest wurde. – Smp.: 104 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = 2.89 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3.53 (s, 2H, CH<sub>2</sub>O), 6.65 (s, 5H, NH/OH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = 53.3 (CH<sub>2</sub>N), 56.8 (CH<sub>2</sub>O), 172.9 ([N<sub>4</sub>C-N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). – <sup>14</sup>N-NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = -359 (CNH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3315 s, 3197 s, 2961 s, 2924 s, 2855 m, 2541 m, 2468 m, 2093 w, 1629 m, 1615 m, 1506 w, 1454 w, 1400 w, 1392 w, 1356 w, 1327 w, 1260 m, 1223 w, 1187 w, 1150 m, 1087 s, 1076 s, 1047 s, 1034 s, 982 m, 940 m, 872 w, 799 m,

773 w, 729 m, 684 w, 557 w, 528 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1479 m, 1418 w, 1377 s, 1092 w, 1061 m, 919 w. – C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (318.30): ber.: C 22.6 %, H 5.7 %, N 61.6 %; gef: C 23.1 %, H 6.2 %, N 54.9 %.

### 6.51.1 Explosion von Bis-2-hydroxyethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (63)

MS(EI):  $m/z(\%)$  = 1(4), 2(39)[H<sub>2</sub>], 14(11), 15(3), 16(16)[CH<sub>4</sub>], 17(18)[NH<sub>3</sub>], 18(1)[H<sub>2</sub>O], 26(1), 27(2), 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(2)[H<sub>2</sub>], 30(1), 31(2), 40(1), 41(1), 42(1), 45(1), 58(1), 59(1). – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3334 w, 965 s, 930 s: NH<sub>3</sub>; 3016 w: CH<sub>4</sub>; 1800-1500: H<sub>2</sub>O; 2966 w, 949 m: CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

### 6.52 Darstellung von Bis-ethylendihydrazinium(+1)-5,5'-azotetrazolat (64)

3.5 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu 0.63 g (7.0 mmol) Ethylendihydrazin gegeben. Zu der Reaktionsmischung wurden 2.12 g (3.5 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde eine gelbe Lösung von festen Nebenprodukten abgetrennt. Wasser wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurden 0.99 g (82 %) eines hochviskosen gelben Öls erhalten, das nach 24 Stunden im Ölpumpenvakuum fest wurde. – Smp.: 143 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.78 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.85 (s, 7 H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 50.9 (CH<sub>2</sub>), 173.1 ([N<sub>4</sub>C-N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). – <sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = -358 (NH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3323 s, 3288 s, 3196 s, 3023 s, 2924 s, 2849 s, 2686 s, 2193 m, 2042 w, 1621 m, 1590 m, 1567 m, 1487 m, 1448 m, 1393 m, 1365 m, 1320 w, 1283 w, 1209 m, 1178 m, 1146 m, 1115 m, 1071 m, 1023 s, 958 m, 918 m, 844 s, 796 s, 770 m, 725 s, 666 w, 601 w, 559 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1468 m, 1413 w, 1372 s, 1082 w, 1039 m, 920 w. – C<sub>6</sub>H<sub>22</sub>N<sub>18</sub> (346.36): ber.: C 20.8 %, H 6.4 %, N 72.8 %; gef.: C 20.1 %, H 6.2 %, N 68.1 %.

### 6.52.1 Explosion von Bis-ethylendihydrazinium(+1)-5,5'-azotetrazolat (64)

MS(EI):  $m/z(\%)$  = 1(15), 2(3)[H<sub>2</sub>], 14(13), 15(8), 16(83)[CH<sub>4</sub>], 17(96)[NH<sub>3</sub>], 18(3), 26(1), 27(1), 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(1), 30(1), 32(1). – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3334 m, 1700-1500 m, 1625 m, 1200-700 m, 964 s, 930 s: NH<sub>3</sub>.

**6.53 Darstellung von Ethylendihydrazinium(+2)-5,5'-azotetrazolat (65)**

23 mL einer 1 M wässrigen Schwefelsäure wurden zu 2.07 g (23.0 mmol) Ethylendihydrazin gegeben. Zu der Reaktionsmischung wurden 6.95 g (23.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde eine gelbe Lösung von festen Nebenprodukten abgetrennt. Nach Verdunstung von Wasser wurden 4.89 g (84 %) gelber Kristalle erhalten. – Smp.: 148 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = 2.98 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.88 (s, 6H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = 48.4 (CH<sub>2</sub>), 173.1 ([N<sub>4</sub>C-N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). – <sup>14</sup>N-NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = -357 (NH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3421 s, 3319 s, 3253 s, 3136 s, 3041 s, 2982 s, 2887 s, 2748 s, 2623 s, 2520 m, 2469 m, 2257 w, 2147 m, 1631 m, 1555 m, 1520 m, 1457 m, 1396 s, 1367 m, 1358 m, 1337 w, 1201 m, 1164 m, 1120 w, 1090 w, 1057 w, 1042 w, 1028 w, 980 m, 931 m, 918 w, 864 m, 820 m, 784 w, 773 m, 736 s, 573 m, 564 m, 514 m, 372 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2965 w, 1481 m, 1457 w, 1418 w, 1385 s, 1200 w, 1090 w, 1057 m, 1039 w, 922 w, 729 w, 339 w, 255 w, 156 w, 111 w. – C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>14</sub> (253.23): ber.: C 18.8 %, H 4.7 %, N 76.5 %; gef.: C 16.86 %, H 4.5 %, N 68.5 %.

**6.53.1 Explosion von Ethylendihydrazinium(+2)-5,5'-azotetrazolat (65)**

MS(EI):  $m/z(\%)$  = 1(1), 2(21)[H<sub>2</sub>], 6(1), 14(11), 15(1), 16(2)[CH<sub>4</sub>], 17(1)[NH<sub>3</sub>], 26(1), 27(1), 28(100)[N<sub>2</sub>], 29(1), 41(1), 58(1). – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3333 m, 1625 m, 965 s, 930 s: NH<sub>3</sub>; 3016 w: CH<sub>4</sub>; 2960 w, 949 w: CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

**6.54 Darstellung von Diguanidinium-5,5'-azotetrazolat (66)**

Zu einer Lösung von 1.03 g (4.8 mmol) Guanidiumsulfat in 20 mL Wasser wurden 1.43 g (4.8 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Nach zwei Stunden Rühren wurde eine gelbe Lösung abgetrennt. Nach Verdunstung von Wasser wurden 1.24 g (91 %) gelber Nadeln erhalten. – Schmelzpunkt: 239 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = 7.06 (s, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = 158.0 (C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 172.9 ([N<sub>4</sub>C-N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). – <sup>14</sup>N-NMR ([D6]DMSO):  $\delta$  = -319 (C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3451 s, 3399 s, 3194 s, 3092 s, 2828 m, 2732 m, 2433 w, 2232 w, 2213 w, 2081 w, 1696 m, 1653 s, 1586 m, 1571 m, 1498 w, 1442 w, 1399 s, 1308 w, 1197 m, 1176 w, 1161 w, 1050 w, 769 m, 737 m, 598 m, 544 m, 435 w, 405 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1482 m, 1457 w, 1422 w, 1385 s,

1359 w, 1301 w, 1197 w, 1087 m, 1010 w, 927 w, 543 w, 339 w, 171 w, 140 w, 121 w.  
 $C_4H_{12}N_{16}$  (284.25): ber.: C 16.9 %, H 4.3 %, N 78.8 %; gef.: C 17.3 %, H 5.0 %, N 73.1 %.

#### 6.54.1 Explosion von Diguanidinium-5,5'-azotetrazolat (66)

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(5), 2(10)[H_2], 12(1), 14(12), 15(1), 16(12)[CH_4], 17(12)[NH_3], 18(1), 28(100)[N_2], 29(1)$ .

#### 6.55 Darstellung von Bis-*N*-amino-*N',N'*-dimethylguanidinium-5,5'-azotetrazolat (67)

Zu einer Lösung von 1.54 g (5.9 mmol) *N*-Amino-*N',N'*-dimethylguanidiniumsulfat in 20 mL Wasser wurden 1.54 g (5.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Nach zwei Stunden Rühren wurde eine gelbe Lösung abgetrennt. Nach Verdunstung von Wasser wurden 1.37 g (74 %) eines gelben Feststoffs erhalten. – Smp.: 147 °C (Zers.). –  $^1H$ -NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 2.53$  (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.59 (s, 5H, NH). –  $^{13}C$ -NMR ([D6]DMSO):  $\delta = 34.7$  (CH<sub>3</sub>), 37.8 (CH<sub>3</sub>), 158.2 (C(NH<sub>2</sub>)(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(NHNH<sub>2</sub>)), 173.2 ([N<sub>4</sub>C-N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). –  $^{14}N$ -NMR ([D6]DMSO):  $\delta = -352$  (C(NH<sub>2</sub>)(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(NHNH<sub>2</sub>)). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3399 s, 3319 s, 3180 s, 3033 s, 2982 s, 2835 s, 2777 s, 2433 m, 2147 m, 2044 w, 1661 s, 1615 m, 1520 m, 1460 m, 1434 m, 1397 s, 1336 m, 1260 m, 1184 w, 1158 m, 1147 m, 1224 m, 1089 m, 1032 m, 1022 m, 992 m, 882 w, 804 w, 766 w, 729 m, 688 m, 618 m, 581 m, 561 m, 531 m, 437 w, 405 w, 326 m. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3020 w, 2946 w, 2834 w, 1472 m, 1420 w, 1375 s, 1302 w, 1091 w, 1039 s, 919 w, 812 w, 588 w, 159 w, 106. –  $C_8H_{22}N_{18}$  (370.38): ber.: C 25.9 %, H 6.0 %, N 68.1 %; gef.: C 23.6 %, H 5.5 %, N 64.3 %.

#### 6.55.1 Explosion von Bis-*N*-amino-*N',N'*-dimethylguanidinium-5,5'-azotetrazolat (67)

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(6), 2(6), 14(12), 15(7), 16(20)[CH_4], 17(23)[NH_3], 18(6), 27(1), 28(100)[N_2], 29(2), 30(2), 40(1), 41(1), 42(2), 43(1), 44(8), 45(4)[(CH_3)_2NH], 58(1)$ . – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3333 m, 1625 w, 965 s, 930 s: NH<sub>3</sub>; 3016 w: CH<sub>4</sub>; 2966 m, 2790 m : (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH.

### 6.56 Darstellung von Bis-triaminoguanidinium-5,5'-azotetrazolat (68)

Zu einer Lösung von 1.32 g (4.3 mmol) Triaminoguanidiniumsulfat in 20 mL Wasser wurden 1.30 g (4.3 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat gegeben. Nach zwei Stunden Rühren wurde eine gelbe Lösung abgetrennt. Nach Verdunstung von Wasser wurden 1.45 g (90 %) gelber Nadeln erhalten. – Smp.: 194 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D6]DMSO): δ = 4.52 (s, 6H, NH<sub>2</sub>), 8.60 (s, 3H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D6]DMSO): δ = 159.0 (C(NHNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 173.3 ([N<sub>4</sub>C=N=N-CN<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3436 m, 3334 s, 3231 s, 2799 m, 2396 w, 2213 w, 2044 w, 1688 s, 1635 m, 1600 m, 1573 m, 1436 w, 1387 s, 1360 m, 1345 m, 1188 m, 1161 w, 1140 s, 1034 m, 1003 s, 948 m, 771 m, 732 s, 639 s, 593 s, 561 s, 445 m, 425 m, 403 w, 347 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3334 w, 3245 w, 1470 m, 1407 m, 1371 s, 1188 w, 1069 w, 1043 s, 920 w, 883 w, 639 w, 156 w, 129 w, 103 w, 85 m. – C<sub>4</sub>H<sub>18</sub>N<sub>22</sub> (374.33): ber.: C 12.8 %, H 4.9 %, N 82.3 %; gef.: C 12.8 %, H 4.8 %, N 80.7 %.

#### 6.56.1 Explosion von Bis-triaminoguanidinium-5,5'-azotetrazolat (68)

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(3), 2(45)[H_2], 14(12), 15(1), 16(8)[CH_4], 17(8)[NH_3], 18(1), 28(100)[N_2], 29(1).$

### 6.57 Reaktion von Phenylhydraziniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat

Zu 0.85 g (7.8 mmol) Phenylhydrazin wurden 3.6 ml einer 1 M wässrigen Schwefelsäure getropft. Nach Zugabe von 1.08 g (3.6 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat wurde die Reaktionslösung 30 Minuten gerührt. Die gelbe Lösung wurde abfiltriert und Wasser im Ölpumpervakuum entfernt. Während des Einengens färbte sich die gelbe Lösung durch Zersetzung braun. Auf die Aufarbeitung der zersetzten Substanz wurde verzichtet.

### 6.58 Reaktion von Trihydrazinotriazin mit Schwefelsäure und Barium-5,5'-azotetrazolat

Zu einer Suspension von 1.20 g (7.0 mmol) Trihydrazinotriazin in 10 mL Wasser wurden 3.5 mL einer 1M wässrigen Schwefelsäure getropft. Dann wurden 1.05 g (3.5 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat zugegeben. Während einer Dauer von 30 Minuten enfärbte sich die Reaktionsmischung. Auf die Aufarbeitung der zersetzten Substanz wurde verzichtet.

**6.59 Darstellung von 2,2'-Dimethyl-5,5'-azotetrazol (69)**

Zu einer Suspension von 0.50 g (1.3 mmol) Silber-5,5'-azotetrazolat in 20 mL Wasser wurden 6.05 g (4.1 mmol) Methyljodid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde in einem geschlossenen Gefäß drei Tage kräftig gerührt. Überschüssiges Methyljodid wurde im Vakuum entfernt und die orange Reaktionsmischung dreimal mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknung mit Magnesiumsulfat wurde Chloroform im Vakuum entfernt. Es wurden 89 mg (34 %) eines orangen Feststoffs erhalten, der aus Chloroform umkristallisiert wurde. –  $T_{\text{Zers.}}$ : 170 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 4.47$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 40.5$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 171.5 ( $[\text{N}_4\text{C-N=N-CN}_4]^{2-}$ ). – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2928 m, 2857 m, 2356 w, 2347 w, 1745 w, 1457 w, 1420 w, 1375 m, 1346 m, 1316 m, 1266 w, 1189 w, 1157 w, 1094 w, 1036 w, 831 w, 774 s, 701 w, 649 w, 569 m, 556 w, 532 w, 349 m, 326 w. – Raman (100 mW):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2961 w, 1503 s, 1433 m, 1393 s, 1354 s, 1277 w, 1235 w, 1196 m, 1102 w, 1014 m, 914 w, 713 w. –  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_{10}$  (374.33): ber.: C 24.7 %, H 3.1 %, N 72.1 %; gef.: C 25.0 %, H 3.0 %, 70.9 N %.

**6.59.1 Explosion von 2,2'-Dimethyl-5,5'-azotetrazol (69)**

MS(EI):  $m/z(\%) = 1(14), 2(100)[\text{H}_2], 12(4), 13(3), 14(12), 15(8), 16(10)[\text{CH}_4], 17(1)[\text{NH}_3], 25(1), 26(12), 27(36)[\text{HCN}], 28(79)[\text{N}_2], 29(2), 38(2), 39(2), 40(3), 41(4)$ . – IR(Gas):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3334 m, 965 w, 930 w:  $\text{NH}_3$ ; 3016 w, 1304 w:  $\text{CH}_4$ ; 3291 m, 713 s:  $\text{HCN}$

**6.60 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit Dimethylsulfat**

Zu einer Lösung von 0.50 g (2.4 mmol) Natrium-5,5'-azotetrazolat in 30 mL Wasser wurden 3.02 g (24.0 mmol) Dimethylsulfat gegeben. Es bildete sich eine rote Lösung. Nach 24 Stunden wurde überschüssiges Dimethylsulfat im Vakuum entfernt. Die rote Lösung wurde dreimal mit Chloroform extrahiert und das rote Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung von Chloroform im Vakuum wurde ein rotes Öl erhalten, dessen  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum mehr als 20 Signale aufwies. Daher wurde auf weitere Aufarbeitung des Gemisches verzichtet.

### **6.61 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit Bromcyan**

Zu einer Lösung von 0.30 g (1.4 mmol) Natriumazotetrazolat in 20 mL Wasser wurden 0.30 g (2.8 mmol) Bromcyan gegeben. Nach 3 Tagen wurden alle leichtflüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Das Ramanspektrum zeigte keine Umsetzung. Daher wurde noch einmal 0.30 g (2.8 mmol) Bromcyan und 30 mL Wasser zugegeben und die Lösung 3 Tage bei 60 °C gerührt. Nach Entfernung der leichtflüchtigen Komponenten im Vakuum war keine Umsetzung im Ramanspektrum zu erkennen.

### **6.62 Reaktion von Silber-5,5'-azotetrazolat mit Bromcyan**

Zu einer Suspension von 0.30 g (0.8 mmol) Silber-5,5'-azotetrazolat in 15 mL Wasser wurden 0.30 g (2.8 mmol) Bromcyan gegeben. Nach 4 Tagen Rühren war keine Umsetzung zu Silberbromid zu erkennen.

### **6.63 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit Bortrichlorid**

Zu einer Suspension von 0.25 g (1.2 mmol) Natrium-5,5'-azotetrazolat in 15 mL Acetonitril wurden 0.8 mL einer 1 M Lösung von Bortrichlorid in Hexan gegeben. Es bildete sich eine gelbe Lösung und ein farbloser Niederschlag. Die gelbe Lösung wurde abgetrennt. Im Verlauf von zwei Stunden wurde die Lösung unter Bildung eines farblosen Niederschlags farblos. Auf die Aufarbeitung wurde aufgrund der Zerstörung des Azotetrazolsystems verzichtet.

### **6.64 Reaktion von Natrium-5,5'-azotetrazolat mit Trimethylchlorsilan**

Zu einer Suspension von 0.26 g (1.2 mmol) Natrium-5,5'-azotetrazolat in 15 mL Acetonitril wurden 0.54 g (5.0 mmol) Trimethylchlorsilan gegeben. Es bildete sich eine gelbe Lösung sowie ein farbloser Niederschlag. Die gelbe Lösung wurde abgetrennt. Nach drei Stunden war die gelbe Lösung farblos, es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Aufgrund der Zersetzung des Azotetrazolatsystems wurde auf die Aufarbeitung verzichtet.

### 6.65 Darstellung von Azotetrazol-dimethanol (70)

Zu einer Suspension von 0.17 g (0.8 mmol) Natrium-5,5'-azotetrazolat in 20 mL Methanol wurden bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  0.26 g (1.6 mmol) Tetrafluoroborsäureetherat gegeben. Nach zwei Stunden Rühren wurde die gelbe Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgetrennt. Bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Dabei bildeten sich gelbe Kristalle von **70**, die bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgetrennt und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Vakuum getrocknet wurden. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_3\text{CCN}$ ,  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 3.34$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 5.68 (s, 4 H, NH, OH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_3\text{CCN}$ ,  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 49.9$  ( $\text{CH}_3$ ), 168.6 ( $[\text{N}_4\text{C-N=N-CN}_4]^{2-}$ ). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3518 m, 3224 m, 2956 m, 2923 m, 2852 m, 1687 w, 1630 w, 1467 w, 1436 w, 1383 m, 1056 s, 735 m, 666 w. – Raman (100 mW,  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2970 w, 1542 m, 1483 s, 1463 w, 1361 m, 1208 m, 1122 w, 1061 w, 1003 w, 913 w, 785 w, 330 w, 180 w, 141 w, 101 w. –  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_{10}\text{O}_2$  (230.19).

## 7 Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid

### 7.1 Darstellung von Tetrazoldiazoniumchlorid (71)

Zu einer Suspension von 85 mg (1.0 mmol) 5-Aminotetrazol in 2 mL THF wurden bei 0 °C 0.5 mL konzentrierte Salzsäure sowie 117 mg (1.0 mmol) *iso*-Amylnitrit gegeben. Die Reaktionslösung wurde dabei gelblich. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionslösung mit auf 0 °C gekühltem Ether extrahiert. Für allere weiteren Reaktionen wurde der Etherextrakt verwendet. Zur Charakterisierung des Chlorids wurde Ether bei 0 °C im Vakuum entfernt. Nur in einem Fall wurde ein farbloses Pulver erhalten, in allen anderen Fällen erfolgte eine Explosion. Von der Isolierung des Chlorids wird abgeraten. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 9.25$  (NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = -143.0$ . – <sup>14</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = -155, -72, -35, 33$ . – IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2351 m, 2319 m, 2262 m, 2063 w. – CHCl<sub>3</sub> (132.51).

### 7.2 Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Natriumtetraphenylborat

Bei 0 °C wurden 0.34 g (1.0 mmol) Natriumtetraphenylborat zu einer etherischen Lösung von Tetrazoldiazoniumchlorid gegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort braun. Aufgrund der Zersetzung wurde auf weitere Aufarbeitung verzichtet.

### 7.3 Reaktion von Tetrazoldiazoniumsulfat mit Barium-5,5'-azotetrazolat

Eine etherische Lösung von Tetrazoldiazoniumchlorid (71) wurde bei 0 °C mit 5 mL Wasser unterschichtet, dann wurde Ether im Ölpumpenvakuum entfernt. Die wässrige Lösung von Tetrazoldiazoniumchlorid wurde bei 0 °C über Nacht mit Silbersulfat gerührt. Die Lösung wurde bei 0 °C abfiltriert, dann wurden 301 mg (1.0 mmol) Barium-5,5'-azotetrazolat zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten bei 0 °C gerührt, dann wurde eine gelbe Lösung abfiltriert. Wasser wurde bei 0 °C im Ölpumpenvakuum entfernt. Dabei bildete sich unter Gasentwicklung ein brauner Feststoff. Aufgrund der Zersetzung wurde auf weitere Aufarbeitung verzichtet.

#### 7.4 Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit Lithiumazid

Eine Lösung von Tetrazoldiazoniumchlorid (**71**) in Ether wurde auf die Reaktionstemperatur ( $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gekühlt. Eine auf dieselbe Temperatur gekühlte, in etwa äquimolare Lösung von Lithiumazid in Methanol wurde zugegeben. Die Reaktion wurde  $^{14}\text{N}$ -NMR spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen verfolgt.  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $^{14}\text{N}$ -NMR:  $\delta = -324$  (HNNN),  $-182$  (HNNN),  $-145$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-132$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-66$  ( $\text{N}_2$ ).  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $^{14}\text{N}$ -NMR :  $\delta = -135$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-66$  ( $\text{N}_2$ ). – Tetrazolazid (**72**):  $^{14}\text{N}$ -NMR (RT):  $\delta = -253$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-144$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-135$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN).

#### 7.5 Reaktion von Tetrazoldiazoniumchlorid mit $^{15}\text{N}$ markiertem Lithiumazid

Eine Lösung von Tetrazoldiazoniumchlorid (**71**) in Ether wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Eine auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von Lithium- $^{15}\text{N}_{\alpha}$ -azid in Methanol wurde zugegeben. Die Reaktion wurde  $^{15}\text{N}$ -NMR spektroskopisch verfolgt. Als Endprodukt der Reaktion wurde teilweise  $^{15}\text{N}$  markiertes Tetrazolazid (**72**) erhalten. –  $^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = -325.2$  (HNNN),  $-183.5$  (HNNN),  $-144.7$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-71.8$  ( $\text{N}_2$ ),  $-29.7$  ( $\text{N}_5$ : $\text{N}_{\beta}$ ),  $7.7$  ( $\text{N}_5$ : $\text{N}_{\alpha}$ ).  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = -325.2$  (HNNN),  $-183.5$  (HNNN),  $-144.7$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-143.4$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-71.8$  ( $\text{N}_2$ ),  $-29.7$  ( $\text{N}_5$ : $\text{N}_{\beta}$ ),  $7.7$  ( $\text{N}_5$ : $\text{N}_{\alpha}$ ).  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = -144.7$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-143.4$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-71.8$  ( $\text{N}_2$ ). RT:  $\delta = -144.7$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-143.4$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN). –  $^{14}\text{N}$ -NMR (RT):  $\delta = -253$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-144$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN),  $-135$  ( $\text{N}_4\text{HC}$ -NNN).

## E Literaturverzeichnis

- [1] J. Köhler, R. Meyer, *Explosivstoffe* **1991**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [2] a) R. L. Simpson, P. A. Urtiew, D. L. Ornellas, G. L. Moody, K. J. Scribner, D. M. Hofman, *Propellants, Explos. Pyrotech.* **1997**, *22*, 249.  
b) T. M. Klapötke, B. Krumm, G. Holl, M. Kaiser, *Int. Annu. Conf. ICT* **1999**, *30<sup>th</sup>*, 120.  
c) H. C. Braithwaite, R. L. Hatch, K. Lee, R. B. Wardle, M. Metzger, S. Nicolich, *Int. Annu. Conf. ICT* **1998**, *29<sup>th</sup>*, V-4.
- [3] a) Y. Oyumi, T. B. Brill, *Combustion and Flame* **1985**, *62*, 225-231.  
b) Y. Oyumi, T. B. Brill, A. L. Rheingold, T. M. Haller, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4317-4324.  
c) R. Bakhitar, S. Balusu, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **1995**, *9*, 1391.  
d) P. Politzer, J. M. Seminario, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *201*, 27.  
e) J. P. Agrawal, *Progr. Energy Combust. Sci.* **1998**, *24*, 1-30.
- [4] a) M.-X. Zhang, P. E. Eaton, R. Gilardi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 409.  
b) A M Astakhov, R S Stepanov, A Yu Babushkin, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **1998**, *34*, 85.
- [5] a) V. A. Tartakovsky, O. A. Luk`yanov, *Int. Annu. Conf. ICT* **1994**, *25*, 13.  
b) J. C. Bottaro, R. J. Schmitt, P. E. Penwell, S. Ross, *U.S. Patent* **1993**, Nr. 5 198 204.  
c) J. C. Bottaro, R. J. Schmitt, P. E. Penwell, D. C. Bomberger, *U. S. Patent* **1994**, Nr. 5 316 749.  
d) U P Senthilkumar, R Vijayalakshmi, R Jeyaraman, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1994**, *19*, 295 - 299.
- [6] a) J. Akhavan, *The Chemistry of Explosives* **1998**, Royal Society of Chemistry, Cambridge.  
b) E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie* **1999**, de Gruyter, Berlin, 87-91.
- [7] D. E. Chavez, M. A. Hiskey, R. D. Gilardi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000** *39*, 1791.
- [8] a) T. Curtius, *Ber.* **1891**, *24*, 3341.  
b) T. Curtius, *Ber.* **1887**, *20*, 1632.  
c) T. Curtius, *Ber.* **1890**, *23*, 3026.
- [9] J. Rissom, T. Curtius, *J. Prakt. Chem.* **1898**, *58*, 261.
- [10] H. E. Rieger, Ph.D. Thesis: *Hydronitric acid and hydrazine trinitrate*, Cornell University, Ithaca, New York, **1910**.

- [11] H. Takeuchi, H. Oya, T. Yanase, K. Hou, T. Adachi, H. Saguira, N. Hayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 830.
- [12] B. Krakow, R. C. Lord, G. O. Neely, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, 27, 198.
- [13] G. Pannetier, F. Margineanu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 7, 2617-2622.
- [14] A. E. Fogelzang, V. Yu. Egorshv, V. P. Sinditsky, B. I. Kolesov, *Combust. Flame* **1992**, 90, 289-294.
- [15] a) E. P. Kirpichev, A. P. Alekseev, Yu. I. Rubtsov and G. B. Manelis, *Russian Journal of Physical Chemistry* **1973**, 47, 1654.  
b) F. Margineanu, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **1972**, 274, 916-918.
- [16] G. S. Yakovleva, R. Kh. Kurbangalina, L. N. Stesik, *Fiz. Goreniya Vzryva* **1974**, 10, 270-274.
- [17] a) Y. I. Rubtsov, G. B. Manelis, *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1984**, 2, 296-299.  
b) Y. I. Rubtsov, *Gorenie Vzryv, Mater. Vses. Simp* **1973**, 3<sup>rd</sup>, 771-774.
- [18] Y. I. Rubtsov, G. B. Manelis, *Zh. Fiz. Khim.* **1969**, 43, 2972.
- [19] C. T. Brown, D. G. McMahon, S. Russell, T. Fondrik, I. Reed, *Govt. Rep Announce. (U.S.)* **1972**, 72, 228.
- [20] A. L. Dresser, A. W. Browne, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 58, 261.
- [21] G. Pannetier, F. Margineanu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 10, 3725-3728.
- [22] a) K. C. Patil, R. Soundararajan, V R. P. Vernekker, *Thermochimica Acta* **1979**, 31, 259.  
b) K. C. Patil, R. Soundararajan, V R. P. Vernekker, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **1978**, 87A, 281-284.
- [23] W.-H. Walther, *Diplomarbeit*, LMU München, **1998**.
- [24] A. Hammerl, G. Holl, T. M. Klapötke, G. Spieß, *Int. J. of Vibrational Spectrosc.* **1998**, 2, Sect. 3.
- [25] A. Hammerl, *Diplomarbeit*, LMU München, **1998**.
- [26] G. Pannetier, F. Margineanu, A. Dereigne, R. Bonnaire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 7, 2623-2625.
- [27] a) P. G. Chiglien, J. Etienne, S. Jaulmes, P. Laruelle, *Acta Cryst., Sect. B* **1974**, 30, 2229-2233.  
b) H. Holfter, T. M. Klapötke, A. Schulz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 855.
- [28] W.-H. Walther, T. M. Klapötke, G. Holl, *Int. Annu. Conf. ICT* **2000**, 29<sup>th</sup>, 134-1.
- [29] H. Koenen, K. H. Ide, W. Haupt, *Explosivstoffe* **1958**, 10, 223.
- [30] H. Koenen, K. H. Ide, W. Haupt, *Explosivstoffe* **1958**, 9, 202.

- [31] H. Koenen, K. H. Ide, W. Haupt, *Explosivstoffe* **1961**, 1, 4.
- [32] J. H. Koch, *U. S. Patent* **1961**, Nr 1 117 015.
- [33] D. A. Rausch, *U.S. Patent* **1966**, Nr 3 288 659.
- [34] D. A. Rausch, *U. S. Patent* **1967**, Nr 3 309 248.
- [35] J. E. Paustian, M.M. Fein, *U.S. Patent* **1969**, Nr 3 459 607.
- [36] H. Holfter, T. M. Klapötke, A. Schulz, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1997**, 22, 51-54.
- [37] A. N. Mashkin, B. Ya. Zil'berman, *Soviet Radiochem.* **1991**, 2, 143-149.
- [38] K. C. Patil, C. Nesamani, V. R. P. Verneker, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1982**, 22, 383.
- [39] T. M. Klapötke, P. S. White, I. C. Tornieporth-Oetting, *Polyhedron* **1996**, 15, 2579-2582.
- [40] Y. Fu, J. Tyrell, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1909-1912.
- [41] K. O. Christie, W. W. Wilson, D. A. Dixon, I. S. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1836-1842.
- [42] R. Glaser, G. S. C. Choy, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7682-7693.
- [43] B. Neumüller, F. Schmock, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1243-1245.
- [44] M. Veith, G. Schlemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 494, 7-19.
- [45] H. Reimlinger, *Chem. Ind.(London)* **1972**, 7, 294-295.
- [46] T. M. Klapötke, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, W.-H. Walther, *Polyhedron* **1999**, 18, 717-719.
- [47] a) K. H. Linke, R. Turley, *Z. Naturforsch. Teil B* **1973**, 28, 781-785.  
b) J. Lex, K.-H. Linke, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 2684-2690.
- [48] a) T.-X. Yu, F.-F. Yang, H.-O. Yang, C-Q. Li, *Hanneng Cailiao* **2000**, 8, 52-55.  
b) T.-X. Yu, F.-F. Yang, H.-O. Yang, C-Q. Li, *Theory Pract. Energ. Mater., Proc. Int. Autumn Semin. Propellants, Explos. Pyrotech.* **1999**, 3rd, 10-17.  
c) T.-X. Yu, F.-F. Yang, H.-O. Yang, C-Q. Li, *Wuhan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **1999**, 45, 393-394.  
d) T.-X. Yu, F.-F. Yang, H.-O. Yang, C-Q. Li, *Hannen Cailiao* **1998**, 6, 82-86.  
e) A. J. Bracuti, *Gov. Rep. Announce. Index (U.S.)* **1989**, 89(3), Abstract No. 907,540.  
f) E. T. Niles, *U. S. Patent* **1967**, Nr 3 321 494.
- [49] a) A. J. Bracuti, M. W. Extine, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1990**, 20, 31.  
b) A. J. Bracuti, *Gov. Rep. Announce. Index (U.S.)* **1989**, 89(17), Abstract No. 946,845.
- [50] A. J. Bracuti, *Gov. Rep. Announce. Index (U.S.)* **1987**, 87(21), Abstract No. 749,614.

- [51] a) W. A. Rains, R. D. Fox, J. P. Flynn, *U. S. Patent* **1976**, Nr 3 971 681.  
b) J. P. Flynn, G. A. Lane, J. J. Plomer, *U. S. Patent* **1976**, Nr 3 865 659.  
c) J. J. Plomer, H. E. Filter, G. A. Lane, *U. S. Patent* **1976**, Nr 3 844 855.  
d) W. A. Rains, P. L. Stang, *U. S. Patent* **1973**, Nr 3 727 407.  
e) C. E. Pannell, E. D. Lund, *U. S. Patent* **1968**, Nr 3 403 062.  
f) E. J. Peterli, *U. S. Patent* **1968**, Nr 3 378 571.  
g) P. D. Oja, E. T. Niles, *U. S. Patent* **1968**, Nr 3 375 230.
- [52] C. E. Pannell, *U. S. Patent* **1976**, Nr 3 657 028.
- [53] P. D. Oja, *U. S. Patent* **1967**, Nr 3 338 762.
- [54] E. T. Niles, G. A. Lane, H. E. Filter *U. S. Patent* **1967**, Nr 3 335 039.
- [55] a) P. Crotto, V. di Bussolo, L. Favero, F. Macchia, M. Pineschi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1675-1678.  
b) F. Palacios, D. Aparicio, J. M. de los Santos, I. Perez de Heredia, G. Rubiales, *Org. Prep Proced. Int.* **1995**, *27*, 171-178.  
c) C. Li, T.-L. Shih, J. U. Jeong, A. Arasappan, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2645-2646.  
d) C. Li, A. Arasappan, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3535-3538.  
e) D. Enders, U. Jegelka, B. Duecker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 423-425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 423-425.
- [56] A. J. Papa, *U. S. Patent* **1969**, Nr 3 429 879.
- [57] W. Fraenk, T. Habereeder, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [58] A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, M. Klapötke, H. Piotrowski, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [59] J. Mason, *Multinuclear-NMR* **1987**, Plenum Press, New York, 335-362.
- [60] R. L. Collin, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 10.
- [61] T. M. Klapötke, C. M. Rienäcker, *Propellants, Explos. Pyrotech.*, in press.
- [62] T. Habereeder, A. Hammerl, G. Holl, T.M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *5*, 849-852.
- [63] T. Habereeder, A. Hammerl, G. Holl, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Nöth, *Int. Annu. Conf. ICT* **2000**, *31<sup>st</sup>*, 150.
- [64] A. Hammerl, G. Holl, K. Hübler, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [65] a) G. A. Webb, *Annual Reports on-NMR-Spectroscopy* **1986**, *18*, Academic Press, London.

- b) G. A. Webb, *Annual Reports on-NMR-Spectroscopy* **1993**, 25, Academic Press, London.
- [66] V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, *Acta Cryst.* **1985**, C41, 734-736
- [67] T. J. Giordano, G. J. Palenik, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 751.
- [68] A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [69] P. A. Carpy, J.-M. Leger, J.-C. Colleter, *Acta Cryst. Sect. B* **1980**, 36, 2837-2840.
- [70] C. H. Koo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, 286.
- [71] S. M. Prasad, H. L. Ammon, R. D. Mahto, *Acta Cryst.* **1990**, C46, 2267.
- [72] A. Hammerl, T. M. Klapötke, R. Kränzle, M. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [73] T. Tsuchida, K. Koyama, M. Mitani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 83, 1189-1190.
- [74] D.L. Ward, K. T. Wei, A. J. Smetana, A. I. Popov, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 1413.
- [75] S. Swaminathan, G. S. Murthy, *Acta Cryst.* **1976**, B32, 3140.
- [76] a) G. A. Eiceman, M. R. Salazar, M. R. Rodriguez, T. F. Limero, S. W. Beck, J. H. Cross, R. Young, J. T. James, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1696-1702.  
b) T. F. Seamans, B. E. Dawson, *Hypergolic Ignition at Reduced Pressure* **1966**, Air Force Rocket Propulsion Laboratory, Denville NJ, AFRPL Report QPR RMD 5809-Q1.
- [77] P. Breisacher, H. H. Takimoto, G. C. Denault, W. A. Hicks, *Combust. Flame* **1970**, 14, 397-404.
- [78] C.-K. Liu, A. P. M. Glassford, *J. Spacecr. Rockets* **1981**, 18, 306-311.
- [79] W. Krone-Schmidt, R. C. Loveridge, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1992**, 1754, 58-71.
- [80] a) H.H. Takimoto, G. C. Denault, *Fed. Sci. Tech. Inform.* **1970**, Nr. 707 109, 22.  
b) W. Krone-Schmidt, R. C. Loveridge, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1992**, 1754, 58-71.
- [81] a) T. Christos, Y. Miron, H. James, H. Perlee, *J. Spacecr. Rocketts* **1967**, 4, 1224.  
b) H. E. Perlee, T. Christos, Y. Mirion, H. K. James, *J. Spacecr. Rockets* **1968**, 5, 233.  
c) J. A. Jeffery, D. R. Maag, F. A. Morell, *J. Environ. Sci.* **1981**, 18, 306-301.  
d) F. G. Etheridge, R. A. Boudreux, *J. Spacecr. Rockets* **1970**, 7, 44-48.
- [82] H. Trinks, R. J. Hoffman, *Prog. Astronaut. Aeronaut.* **1984**, 91, 261-292.
- [83] a) E. A. Lawton, C. M. Moran, *J. Chem. Eng. Data* **1984**, 29, 357-358.  
b) E. A. Lawton, C. M. Moran, *JANNAF Plume Technol. Meet.* **1984**, 14<sup>th</sup>(1), 1-8.
- [84] S. P. Singh, R. K. Prasad, *J. Indian. Chem. Soc.* **1983**, 60, 170-175.

- [85] E. W. Schmidt, D. F. Gavin, *U. S. Patent* **1996**, Nr 5 485 722.
- [86] a) T. Kodama, I. Yoshimata, T. Suenage, *japanisches Patent* **1980**, Nr. 5 505 179.  
b) K. Doke, T. Arita, Y. Hayashida, *japanisches Patent* **1980**, Nr. 5 504 729.
- [87] a) A. R. Gregory, C. A. Legg, M. H. Cornish, D. Q. Evans, *Clin. Toxicol.* **1971**, *4*, 435-450.  
b) A. R. Gregory, H. P. Warrington, D. A. Bafus, J. W. Bailey, C. A. Legg, M. H. Cornish, D. Q. Evans, *Proc. West. Pharmacol. Soc.* **1971**, *14*, 117-120.
- [88] a) U. A. Jayasooriya, F. A. Kettle, R. Mortimer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 1631-1636.  
b) E. C. Bender, J. Crump, C. R. Midkiff Jr., *Adv. Anal. Detect. Explos. Proc. Int. Sympos.* **1993**, *4<sup>th</sup>*, 179-188.  
c) A. D. Beveridge, W. R. Greenlay, R. C. Shaddick, *Can. Proc. Int. Symp. Anal. Detect. Explos.* **1983**, 53-58.  
d) K. J. Mintz, D. E. Jones, E. G. David, *Thermochim. Acta* **1996**, *284*, 229-240.  
e) W. Kurniadi, K. R. Browser, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5502-5505.
- [89] a) T. P. Russell, T. B. Brill, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1990**, *15*, 66-72.  
b) M. Mylrajan, T. K. K. Srinivasan, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, *49*, 929-937.  
c) O. D. Bonner, N. M. Nunn, J. M. Wang, *Thermochim. Acta* **1983**, *63*, 205-211.  
d) O. D. Bonner, *J. Chem. Eng. Data* **1982**, *26*, 148-149.  
e) S. R. Jain, M. V. Rao, V. R. P. Verneker, *Propellants Explos.* **1978**, *3*, 83-83.  
f) V. M. Prusakov, K. K. Dushutin, N.N. Ladygina, E. A. Veruhbitskaya, *Gig. Sanit.* **1976**, *5*, 14-18.  
g) K. K. Dushutin, E. D. Sopach, *Gig. Sanit.* **1976**, *7*, 14-18.  
h) V. P. Gorshunova, *E. F. Zhuravlev, Zh. Neorg. Khim.* **1970**, *15*, 3355-3358.
- [90] O. de Bonn, A. Hammerl, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Piotrowski, H. Zewen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [91] S. Goettlicher, C. D. Knoechel, *Acta Cryst. B* **1982**, *24*, 1968.
- [92] A. B. Ray, G. Koehler, G. E. Selzer, L. Dauerman, *A. I. A. A. J.* **1968**, *6*, 2186.
- [93] P. A. S. Smith, *The Chemistry of Open-Chain Nitrogen Compounds* **1966**, *2*, W. A. Benjamin, New York.
- [94] a) E. Divers, *Proc. R. Soc. London A* **1871**, *29*, 425.  
b) E. Divers, T. Haga, *J. Chem. Soc. Trans.* **1884**, *45*, 78-87.  
c) E. Divers, T. Haga, *J. Chem. Soc. Trans.* **1889**, *55*, 760.  
d) A. Hantzsch, F. Kaufmann, *Liebigs. Ann. Chem.* **1896**, *292*, 317.  
e) E. Divers, T. Haga, *J. Chem. Soc. Trans.* **1899**, *75*, 77-125.

- f) A. Joannis, *Ann. Chim. Phys.* **1906**, 7, 84.
- [95] J. Thiele, A. Lachmann, *Chem. Ber.* **1894**, 27, 1909.
- [96] a) A. Hantzsch, *Chem. Ber.* **1933**, 66, 1958.  
b) E. C. E. Hunter, J. R. Partington, *J. Chem. Soc.* **1933**, 311.  
c) N. Hughes, G. Stedman, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1239.  
d) D. J. Millen, C. N. Polydoropoulos, D. Watson, *J. Chem. Soc.* **1960**, 687.
- [97] a) D. M. Yost, H. Russel, *Systematic Inorganic Chemistry of the Fifth and Sixth Group Nonmetallic Elements* **1944**, Prentice-Hall, New York, 52-57.  
b) H. Hohn, V. Gutmann, O. Sova, *Monatsh. Chem.* **1957**, 88, 502.  
c) C. N. Polydoropoulos, T. Yannakopoulos, *J. Inorg. Nuclear. Chem.* **1961**, 19, 107.  
d) M. N. Hughes, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1968**, 22, 1.
- [98] a) T. Hofmann, H. Lees, *Biochem. J.* **1954**, 54, 579.  
b) D. S. Frear, R. C. Burrell, *Plant Physiol.* **1957**, 33, 105.  
c) D. P. Huckelsby, E. J. Hewitt, *Biochem J.* **1970**, 119, 615.  
d) T. C. Hollocher, E. Garber, A. J. Cooper, R. E. Reiman, *J. Biol. Chem.* **1980**, 255, 5027.  
d) N. Arulsamy, D. S. Bohle, J. A. Imonigie, E. S. Sagan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5539-5549.
- [99] a) M. J. Akhtar, J. A. Balschi, F. T. Bonner, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2216.  
b) J. D. Abata, M. P. Dziobak, M. Nachbor, G. D. Mendenhall, *J. Phys. Chem.* **1989**, 83, 3368.  
c) N. Arulsamy, D. S. Bohle, J. A. Imonigie, E. S. Sagan, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2716.  
d) E. L. Loechler, A. M. Schneider, D. B. Schwartz, T. C. Hollocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3076.  
e) P. Bhatnagar, R. K. Mittal, Y. K. Gupta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3669.  
f) M. N. Hughes, G. Stedman, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4230.  
g) J. R. Buchholtz, R. E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2350.  
h) M. N. Hughes, P. E. Wimbledon, G. Stedman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 533.  
i) F. T. Bonner, C. E. Donald, M. N. Hughes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 527.  
j) A. M. Al-Ajlouni, E. S. Gould, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1239-1242.
- [100] a) N. Arulsamy, D. S. Bohle, J. A. Imonigie, E. S. Sagan, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2716-2725.  
b) N. G. Pichugina, V. V. Aleshin, G. N. Shirokova, V. Ya. Rosolovskir, *Zh. Neorg. Khim.* **1985**, 30, 882-887.

- [101] a) E. Zintl, A. Harder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, 66, 760.  
b) H. Gehlen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, 72, 159.  
c) N. Gee, D. Nicholls, V. Vincent, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5897.  
d) M. N. Hughes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 1376.  
e) D. L. Bernitt, I. C. Hisatsune, *Spectrochim. Acta Part A* **1967**, 23, 25.
- [102] J. Goubeau, K. Laitenberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 320, 78-85.
- [103] a) B. F. Hoskins, F. D. Williams, *J. Chem. Soc., Commun.* **1969**, 320, 78.  
b) S. Badhuri, B. F. G. Johnson, A. Pickard, P. R. Raithby, G. M. Sheldrick, C. I. Zucarro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 69.
- [104] K. Hadjiivanov, H. Knözinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2803-2806.
- [105] B. Alvarz., A. Rhodes, J. M. Perez, J. M. Feliu, J. L. Rodriguez, E. Pastor, *Langmuir* **2000**, 16, 4695-4705.
- [106] a) L. Kuhn, R. Lippingcott, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 1820.  
b) G. E. McGraw, D. L. Bernitt, I. C. Hisatsune, *Spectrochim. Acta.* **1967**, 23 A, 25.  
c) L. H. Chen, J. Laane, *J. Raman Spectrosc.* **1983**, 14, 284.
- [107] a) C. Feldmann, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1728.  
b) C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1803-1809.  
c) C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 343-345.
- [108] a) A. Snis, I. Panas, *Mol. Phys.* **1997**, 91, 951-962.  
b) A. Snis, I. Panas, *Chem. Phys.* **1997**, 221, 1-10.
- [109] a) J. Thiele, *Liebigs Ann.* **1892**, 270, 54-63.  
b) J. Thiele, J. T. Marais, *Liebigs Ann.* **1893**, 273, 144-160.
- [110] J. Thiele, *Ber.* **1893**, 26, 2645-2646.
- [111] J. Thiele, *Liebigs Ann.* **1898**, 303, 57-75.
- [112] A. Hantzsch, A. Vagt, *Liebigs Ann.* **1901**, 314, 339-369.
- [113] A. J. Barrat, L. R. Bates, J. M. Jenkins, J. R. White, *Govt. Rep. Announce. (U. S.)* **1973**, 73(2), 70.
- [114] A. G. Mayants, V. N. Vladimirov, N. M. Razumov, V. A. Shlyapochnikov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1991**, 27, 2177; *Zh. Org. Kim.* **1991**, 27, 2450-2456.
- [115] A. G. Mayants, V. N. Vladimirov, V. A. Shlyapochnikov, L. M. Tischenko, S. S. Gordeichuk, S. V. Mikhailova, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1993**, 4, 468-475.
- [116] R. Stolle, O. Orth, *Ber.* **1925**, 58B, 2100-2105.
- [117] R. Stolle, K. Ehrmann, D. Rieder, H. Wille, H. Winter, F. Henke-Stark, *J. prakt. Chem.* **1932**, 134, 282-309.

- [118] R. Stolle, A. Netz, O. Kramer, S. Rothschild, H. Erbe, O. Schick, *J. prakt. Chem.*, **1933**, 138, 1-17.
- [119] Williams, M.M.; McEwan, W.S.; Henry, R.A. *J. Phys Chem.* **1957**, 61, 261.
- [120] R. Hu, X. Lu, Y. Kong, Y. Liang, Y. Yanjun, W. Cuimei, Y. Shanxiang, Z. Yang, C. Jia, X. Zhao, *Huaxue Xuebao* **1987**, 45, 1119-1123.
- [121] Y. Akutsu, M. Tamura, *J. Energ. Mat.* **1993**, 11, 205-217.
- [122] E. Lieber, D. R. Levering, L. J. Patterson, *Anal. Chem.* **1951**, 23, 1594-1604.
- [123] a) M. Tremblay, *Can. J. Chem.* **1964**, 43, 1154-1157.  
b) J. Prior, W. Siegelin, *Deutsches Patent* **1971**, Nr 2 004 620.  
c) R. Reed Jr., M. L. Chan, K. L. Moore, *U. S. Patent* **1986**, Nr. 4 601 344.  
d) K. M. Bucerius, *Deutsches Patent* **1992**, Nr 4 034 645.  
e) K. M. Bucerius, *Deutsches Patent* **1992**, Nr 4 108 225.  
f) R. Reed, V. L. Brady, J. M. Hitner, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* **1992**, 18<sup>th</sup>, 701-713.  
g) H. Schmid, K. M. Bucerius, *Deutsches Patent* **1995**, Nr 4 401 214.  
h) H. Schmid, K. M. Bucerius, *Deutsches Patent* **1995**, Nr 4 401 213.  
i) S. Zeuner, A. Stark, K.-H. Roedig, *Deutsches Patent* **1995**, Nr 4 411 654.  
j) M. Kaiser, W. Scheunemann, U. Ticmanis, *Int. Annu. Conf. ICT* **1995**, 26<sup>th</sup>, 30-1.  
k) K. M. Bucerius, H. Schmid, N. Eisenreich, W. Engel, *Deutsches Patent* **1995**, Nr 4 442 169.  
l) Y. L. Peng, C. W. Woong, *Huoyao Jishu* **1997**, 13, 25-38.
- [124] T. Matsuzawa, M. Itoh, M. Arai, M. Tamura, *Proc. Int. Pyrotech Semin.* **1996**, 22<sup>nd</sup>, 317-324.
- [125] a) K. L. Maxwell, M. W. Teague, D. G. Breithaupt, M. K. Hudson, A. M. Wright, *ACS National Meeting, Dallas* **1998**, 215<sup>th</sup>, CHED-122.  
b) D. G. Breithaupt, M. W. Teague, K. L. Maxwell, M. K. Hudson, A. M. Wright, *ACS National Meeting, Dallas* **1998**, 215<sup>th</sup>, CHED-123.
- [126] W. Pan, *Int. Annu. Conf. ICT* **1994**, 24<sup>th</sup>, 77-1
- [127] a) M. Lenotre, *Util. Elem. Pyrotechniques Explos. Syst. Spatiaux Colloq. Int.* **1969**, 85-98.  
b) A. T. Thomas, R. J. Williams, *U. S. Patent* **1973**, Nr. 3 763 783.  
c) G. W. C. Taylor, J. M. Jenkins, *Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explos.* **1974**, 3<sup>rd</sup>, 43-46.  
d) G. Krien, *Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explos.* **1974**, 3<sup>rd</sup>, 33-42.  
e) K. Bahadur, *Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explos.* **1974**, 3<sup>rd</sup>, 1-15.  
f) M. M. Chaundri, *Nature* **1976**, 263, 121.

- g) G. O. Reddy, A. K. Chatterjee, *Thermochim. Acta* **1983**, *66*, 231-244.
- h) D. J. Wheelan, R. J. Spear, R. W. Read, *Thermochimica Acta* **1984**, *80*, 149.
- i) M. M. Chaudri, *J. Mater. Sci. Lett.* **1984**, *3*, 565-568.
- j) M. M. Chaudri, *J. Mat. Sci.* **1984**, *19*, 3028.
- k) J. Duguet, *Französisches Patent* **1985**, Nr. 2555985.
- l) J. Duguet, *U. S. Patent* **1986**, Nr. 4 566 921.
- m) M. Kloeber, E. Feuerstake, *Deutsches Patent* **1987**, Nr 3 422 433.
- n) H. Hibst, A. Tenten, *PCT Int. Appl.*, **1998**, Nr. 9 842 639.
- o) Y. Peng, C.-W. Wong, *U. S. Patent* **1999**, Nr. 5 877 300.
- [128] M. A. Pierce-Butler, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 2681-2683.
- [129] V. K. Mohan, T. B. Tang, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 4271-4278.
- [130] M. A. Hiskey, N. Goldman, J. R. Stine, *J. Energ. Mat.* **1998**, *16*, 119-127.
- [131] a) J. Neutz, H. Schmid, N. Eisenreich, T. Fischer, *Int. Annu. Conf. ICT* **1999**, *30<sup>th</sup>*, 108/1.
- b) J. Neutz, H. Schmid, D. Schroter, V. Weiser, *Int. Annu. Conf. ICT* **2000**, *31<sup>st</sup>*, 126/1.
- [132] H. Schmid, N. Eisenreich, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2000**, 230-235.
- [133] A. Baldassarri, L. Cellone, *Deutsches Patent* **1972**, Nr. 2 212 550.
- [134] N. J. Blay, D. G. Davies, *Einführungssym., Inst. Chem.-Tech. Unters.* **1973**, 328-351; Publisher: Inst. Chem.-Tech. Unters. (CTI), Bonn.
- [135] K. Hermansson, J. O. Thomas, I. Olovson, *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 2857-2861.
- [136] W. Klein, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 1345-1349.
- [137] a) B. Klewe, B. Pedersen, *Acta Cryst.* **1970**, *B30*, 2363-2371.
- b) W. R. Haaf, G. B. Carpenter, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 730-732.
- [138] I. Olovson, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 879.
- [139] H. Jacobs, T. Tacke, J. Kockelkorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *516*, 67-78.
- [140] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 159-166.
- [141] a) G. Thiele, D. Putzas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 217-224.
- c) P. A. Leclaire, M. M. Borel, J. C. Monier, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2757-2759.
- [142] E. M. Walitzki, H. Kirschner, *Z. Kristallogr.* **1973**, *137*, 368-379.
- [143] B. Eriksson, *Acta Chemica Scandinavia* **1982**, *A36*, 186-188.
- [144] T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2197-2199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2108-2109.
- [145] a) K. Himmel, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3437-3439.
- b) N. Korber, J. Z. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1833.

- [146] D. A. Edwards, J. F. Keily, M. F. Mahon, K. C. Molloy, D. Thompsett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3471-3474
- [147] A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Piotrowski, M. Vogt. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, eingereicht.
- [148] P.G. Jones, A.K. Fischer, H. Vogt, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 834.
- [149] A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, H. Nöth, U. Ticmanis, M. Warchhold, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [150] A. C. Benniston, D. S. Yufit, J. A. Howard, *Acta Cryst.* **1999**, C55, 1535.
- [151] E. A. Goiko, N. V. Grigoreva, N. V. Margolis, A. A. Melnikov, T. K. Strochkina, I. V. Tselinski, *Zh. Strukt. Khim.* **1980**, 21, 177.
- [152] R. Liminga, I. Olovsson, *Acta Cryst.* **1964**, 17, 1523.
- [153] D. Sellman, H. Friedrich, F. Z. Knoch, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 664.
- [154] H. D. B. Jenkins, L. Sharman, A. Finch, P. N. Gates, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6316.
- [155] H. D. B. Jenkins, K. P. Thakur, A. Finch, P. N. Gates, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 6316.
- [156] a) H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3609.
- b) T. S. Cameron, I. Dionne, H. D. B. Jenkins, S. Parsons, J. Passmore, H. K. Roobottom, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2042.
- [157] H. D. B. Jenkins, K. F. Pratt, *Proc. R. Soc.* **1977**, 356, 115.
- [158] M. W. Jr. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4<sup>th</sup> ed.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, **1998**, 1-1951.
- [159] a) M. J. Kamlet, S. J. Jacobs, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 23.
- b) M. J. Kamlet, J. E. Ablard, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 36.
- c) M. J. Kamlet, C. Dickinson, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 43.
- d) L. T. Eremenko, D. A. Nesterenko, *Chem. Phys. Reports* **1997**, 16, 1675.
- e) A. M. Astakhov, R. S. Stepanov, A. Y. Babushkin, *Combust. Explos. Shock Waves (Engl. Transl.)* **1998**, 34, 85.
- [160] A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Suter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, eingereicht.
- [161] L. C. Andrews, B. R. Deroski, J. S. Ricci, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1979**, 9, 163.
- [162] J. H. Bryden, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 874-878.
- [163] a) E. Mendelez, J. Vilarrasa, *An. Quim.* **1974**, 70, 966-969.
- b) J. Vilarrasa, E. Melendez, J. Elguero, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1609-1610.
- [164] a) T. S. Fabre, R. M. Strongin, *Proc. Electrochem. Soc.* **1998**, 98-8, 1117-1122.

- b) T. S. Fabre, D. W. Treleaven, T. D. McCarley, C. L. Newton, R. M. Landry, M. C. Saraiva, R. M. Strongin, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3522-3523.
- c) M. L. McKee, G. C. Paul, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3374-3377.
- d) G. H. Jeong, K. J. Klabunde, O. G. Pan, G. C. Paul, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8784-8790.
- e) K. A. Biesiada, P. B. Shevlin, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1151-1153.
- f) S. F. Dyer, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1303-1304.
- g) P. B. Shevlin, S. Kammula, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2627-2631.
- h) S. Kammula, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7830-7831.
- i) P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1379-1380.
- [165] a) V. Leskovac, S. Trivic, Z.-L. Lie, *J. Serb. Chem. Soc.* **1985**, *50*, 503-504.
- b) K. Sakaguchi, K. Mitsui, J. Hase, K. Kobashi, *J. Biochem.* **1984**, *95*, 535-541.
- c) M. Masamitsu, J. Nakabayashi, T. Hara, T. Yawata, I. Tsukamoto, Y. Hamaguchi, *J. Nutr. Sci. Vitaminol.* **1982**, *28*, 255-264.
- d) J. F. Riordan, B. L. Vallee, *Methods Enzymol.* **1972**, *25*, 521-531.
- [166] R. N. Butler, D. P. Shelly, V. C. Garvin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 1589-1592.
- [167] a) V. L. Rusinov, T. V. Draguna, V. A. Zyryanov, G. G. Aleksandrov, N. A. Klyuev, O. N. Chupakhin, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1984**, 557-561.
- b) J. Vilarrasa, R. Granados, *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 867-872.
- [168] H. Sawaguchi, Y. Hashida, K. Matsui, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1971**, *74*, 1859-1862.
- [169] a) K. A. Hofman, H. Hock, *Ber.* **1911**, *44*, 2946-2956.
- b) K. A. Hofmann, H. Hock, R. Roth, *Ber.* **1910**, *43*, 1091-1099.
- c) S. H. Patinkin, J. P. Horwitz, E. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 563-567.
- [170] a) C. I. Williams, M. A. Whitehead, B. J. Jean-Claude, *THEOCHEM* **1997**, *389*, 13-25.
- b) M. Cabre, J. Farras, J. Fernandes Sanz, J. Vilarrasa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1943-50.
- [171] J. Thiele, H. Ingle, *Liebigs Ann.* **1895**, *287*, 233.
- [172] K. A. Hofman, H. Hock, R. Roth, *Ber.* **1910**, *43*, 1087.
- [173] E. Lieber, D. R. Levering, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1313-1317.
- [174] C. Zhaoxu, F. Jianfen, X. Heming, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, *458*, 249-256.
- [175] a) C. Zhaoxu, X. Heming, Y. Shulin, *Chem. Phys.* **1999**, *250*, 243-248.
- b) C. Zhaoxu, X. Heming, *Int. J. Quant. Chem.* **2000**, *79*, 350-357.

- [176] a) J. A. Cano Gorini, J. Farras, M. Feliz, S. Ollivella, A. Sole, J. Vilarrasa, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1986**, 959-961.  
b) R. M. Claramunt, J. Elguero, A. Fruchier, M. J. Nye, *Afinidad* **1977**, *35*, 545-551.
- [177] a) A. Hantzsch, *Ber.* **1903**, *48*, 410.  
b) K. Clusius, H. Hürzeler, *Helv. Chim. Acta* **1954**, *37*, 798.  
c) E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch.* **1954**, *9b*, 495-496.
- [178] a) I. Ugi, R. Huisgen, K. Clusius, M. Vecchi, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 753.  
b) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2914-2927.
- [179] a) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2324.  
b) I. Ugi, *Angew. Chem.* **1961**, *94*, 172.
- [180] a) M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, K. Bahadur, G. A. Webb, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1975**, *5*, 137-140.  
b) R. Müller, J. D. Wallis, W.v. Philipsborn, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 515-517.  
c) J. H. Markgraf, J. P. Sadighi, *Heterocycles* **1995**, *40*, 583-595.
- [181] R. N. Butler, S. Collier, A. F. M. Fleming, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 801-803.
- [182] J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 910-911.
- [183] a) M. N. Glukhovtsev, J. Haijun, P.v.R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7124-7135.  
b) T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1999**, *38*, 2536-2538.  
c) G. Chung, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5647-5650.  
d) L. Gagliardi, S. Evangelisti, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *77*, 311-315.  
e) M. T. Nguyen, T. K. Ha, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1157-1159.  
f) V. A. Ostrovskii, G. B. Erusalimskii, M. B. Shcherbina, *Zh. Org. Khim.* **1995**, *21*, 1422-1431.  
g) V. A. Ostrovskii, G. B. Erusalimskii, M. B. Shcherbina, *Zh. Org. Khim.* **1993**, *29*, 1297-1302.  
h) M. N. Glukhovtsev, P.v.R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8200-8206.
- [184] a) G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 344.  
b) G. Lendvay, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6098.
- [185] W. Schlenk, T. Weichselfelder, *Ber.* **1915**, *48*, 669.
- [186] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
- [187] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturanalyse **1997**, Universität Göttingen.

- [188] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [189] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209; 221.
- [190] a) C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.  
b) J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571.  
c) R. McWeeny, G. Dierksen, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4852.
- [191] a) C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.  
b) R. J. Bartlett, D. M. Silver, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 3258.  
c) J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.* **1976**, *10*, 1.  
d) J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, *Int. J. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.* **1977**, *11*, 1.  
e) S. Saebo, J. Almlof, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 83.  
f) M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503.  
g) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275; 281.  
h) M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 122.
- [192] a) T. M. Klapötke, A. Schulz, R. D. Harcourt, *Quantum Chemical Methods in Main Group Chemistry* **1998**, Wiley, Chichester.  
b) T. M. Klapötke, A. Schulz, *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie* **1996**, Spectrum, Heidelberg.  
c) T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie* **1996**, VCH-Verlag, Weinheim.
- [193] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [194] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *B 37*, 785.
- [195] a) C. W. Bauschlicher, H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 277.  
b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38* 3098.

- c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [196] J. P. Pre dew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev.* **1996**, *B54*, 16533.
- [197] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [198] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [199] M. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Phys. Chem.* **1984**, *80*, 3265.
- [200] a) J. B. Class, J. G. Aston, T. S. Oakwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2467.  
b) F. E. Condon, D. Farcasiu, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2937.
- [201] a) N. Rabjohn, *Org. Synth. Coll. Vol. III* **1967**, 375.  
b) J. Lessard, D. Berube, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 768-777;  
c) M. Green, R. B. L. Osborn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3083;  
d) L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch, *Z. Phys. Chem.*, **1938**; *B38*, 96-118.  
e) C. D. Hurd, F. F. Cesark, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1417.  
f) R. M. Moriarty, M. R. Murphy, S. J. Druck, L. May, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1602.  
g) B. Price, I. O. Sutherland, F. G. Williamson, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 3477-3490.  
h) K.-H. Linke, R. Turley, E. Flaskamp, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1052.
- [202] R. Goesl, A. Meuwsen, *Chem. Ber.* **1953**, *92*, 2521-2529.
- [203] H. Wieland, E. Schamberg, *Chem. Ber.* **1920**, *53*, 1329-1335.
- [204] R. T. Beltrami, E. R. Bissel, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2467.
- [205] I. I. Grandberg, *Pharm. Chem. J.* **1968**, *7*, 372-376.
- [206] M. Yasumura, S. Nakamura, *Japan. Pat.* **1996**, Nr. 08198853.
- [207] M. D. Coburn, G. A. Buntain, B. W. Harris, M. A. Hiskey, K.-Y. Lee, D. G. Ott, *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 2049.
- [208] H. Finger, *J. Prakt. Chem.* **1907**, *75*, 103.
- [209] a) P. D. Oja, *U. S. Patent* **1967**, Nr. 3 317 608  
b) P. Aubertein, *Französ. Patent* **1967**, Nr. 116 314.

## F Anhang

### 1. Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der 5,5'-Azotetrazolationen

	29	30	32	35	37
N(11)-N(12)	1.269(2)	1.258(3)	1.259(7)	1.255(3)	1.251(7)
N(21)-N(31)	1.332(2)	1.342(3)	1.353(5)	1.336(3)	1.335(5)
N(22)-N(32)	1.336(2)	1.334(3)		1.337(3)	
N(31)-N(41)	1.317(2)	1.311(3)	1.319(5)	1.327(3)	1.311(6)
N(32)-N(42)	1.316(2)	1.318(3)		1.331(3)	
N(41)-N(51)	1.334(2)	1.344(3)	1.343(5)	1.336(3)	1.343(6)
N(42)-N(52)	1.336(2)	1.347(3)		1.334(3)	
N(11)-C(11)	1.398(3)	1.412(3)	1.413(5)	1.406(3)	1.414(5)
N(12)-C(12)	1.400(3)	1.406(3)		1.412(3)	
N(21)-C(11)	1.338(2)	1.333(3)	1.328(5)	1.341(3)	1.327(5)
N(22)-C(12)	1.345(2)	1.333(3)		1.332(3)	
N(51)-C(11)	1.337(2)	1.327(3)	1.336(5)	1.338(3)	1.328(5)
N(52)-C(12)	1.335(2)	1.332(3)		1.343(3)	
N(12)-N(11)-C(11)	112.7(2)	112.0(2)	112.7(4)	115.7(2)	112.8(4)
N(11)-N(12)-C(12)	113.3(2)	114.6(2)		112.2(2)	
N(21)-N(31)-N(41)	110.0(2)	109.3(2)	109.8(3)	108.9(2)	109.2(4)
N(22)-N(32)-N(42)	110.0(2)	109.2(2)		109.0(2)	
N(31)-N(41)-N(51)	109.4(2)	110.3(2)	109.6(3)	110.3(2)	109.8(4)
N(32)-N(42)-N(52)	109.7(2)	110.5(2)		109.9(2)	
N(11)-C(11)-N(21)	128.2(2)	120.6(2)	128.1(4)	117.8(2)	112.4(4)
N(12)-C(12)-N(22)	127.9(2)	118.4(2)		119.6(2)	
N(11)-C(11)-N(51)	120.1(2)	126.1(2)	118.3(4)	130.1(2)	128.2(4)
N(12)-C(12)-N(52)	120.0(2)	128.1(3)		128.1(2)	
N(21)-C(11)-N(51)	111.8(2)	113.2(2)	113.5(3)	112.13(2)	112.4(4)
N(22)-C(12)-N(52)	112.0(2)	113.4(2)		112.3(2)	
C(11)-N(21)-N(31)	104.3(2)	103.8(2)	103.3(3)	104.7(2)	104.7(3)
C(12)-N(22)-N(32)	104.0(2)	104.1(2)		104.8(2)	
C(11)-N(51)-N(41)	104.6(2)	103.3(2)	103.7(3)	104.0(2)	103.9(4)
C(12)-N(52)-N(42)	104.4(2)	102.8(2)		104.0(2)	

F Anhang, 1. Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der 5,5'-Azotetrazolationen

	<b>39 (a)</b>	<b>39 (b)</b>	<b>43</b>	<b>45</b>	<b>47</b>
N(1)-N(1A)	1.263(4)	1.255(6)	1.081(8)	1.257(3)	1.254(3)
N(11)-N(11A)			1.274(5)		1.261(3)
N(2)-N(3)	1.338(4)	1.331(4)	1.324(6)	1.333(2)	1.335(5)
N(21)-N(31)	1.337(4)		1.340(4)		1.333(2)
N(3)-N(4)	1.325(4)	1.322(4)	1.317(6)	1.325(2)	1.318(2)
N(31)-N(41)	1.326(4)		1.319(4)		1.326(2)
N(4)-N(5)	1.332(4)	1.342(4)	1.320(6)	1.330(2)	1.336(2)
N(41)-N(51)	1.336(4)		1.331(4)		1.337(2)
N(5)-C(1)	1.404(4)	1.415(4)	1.598(7)	1.337(2)	1.323(2)
N(51)-C(11)	1.404(4)		1.403(3)		1.330(2)
N(1)-C(1)	1.332(4)	1.336(4)	1.322(6)	1.401(2)	1.408(2)
N(11)-C(11)	1.331(4)		1.343(4)		1.406(2)
N(2)-C(1)	1.334(4)	1.329(4)	1.310(6)	1.326(2)	1.332(2)
N(21)-C(11)	1.332(4)		1.329(5)		1.325(2)
N(1A)-N(1)-C(1)	114.0(3)	113.1(3)	98.1(4)	113.0(1)	113.3(2)
N(11A)-N(11)-C(11)	114.7(3)		113.0(3)		112.5(2)
N(2)-N(3)-N(4)	120.5(3)	119.6(3)	109.6(5)	109.0(1)	110.1(1)
N(21)-N(31)-N(41)	120.3(3)		109.4(3)		109.7(1)
N(4)-N(5)-C(1)	109.4(2)	110.0(3)	109.6(5)	103.8(1)	104.2(1)
N(41)-N(51)-C(11)	109.5(2)		110.3(3)		103.8(1)
N(1)-C(1)-N(5)	109.6(2)	109.1(3)	111.7(4)	128.3(1)	119.7(1)
N(11)-C(11)-N(51)	109.4(2)		118.1(3)		119.5(1)
N(3)-N(2)-C(1)	127.1(3)	127.9(3)	135.4(5)	104.6(1)	103.4(1)
N(31)-N(21)-C(11)	127.0(3)		129.0(3)		103.9(1)
N(3)-N(4)-N(5)	112.4(3)	112.5(3)	112.9(4)	110.1(1)	109.2(1)
N(31)-N(41)-N(51)	112.7(3)		112.9(3)		109.3(1)
N(2)-C(1)-N(5)	104.1(2)	104.6(3)	103.8(4)	112.6(1)	113.1(1)
N(21)-C(1)-N(51)	104.2(2)		103.5(3)		113.3(1)
N(1)-C(1)-N(2)	104.5(2)	103.8(3)	104.5(5)	119.2(1)	127.2(1)
N(11)-C(11)-N(21)	104.2(2)		103.9(3)		127.2(1)

F Anhang, 1. Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der 5,5'-Azotetrazolationen

	<b>52</b>	<b>58</b>	<b>57</b>	<b>65</b>	<b>60</b>
N(11)-N(12)	1.257(4)	1.265(3)	1.254(2)	1.259(3)	1.259(2)
N(21)-N(31)	1.336(3)	1.336(2)	1.334(2)	1.331(3)	1.339(2)
N(22)-N(32)				1.334(3)	1.343(2)
N(31)-N(41)	1.329(3)	1.329(2)	1.324(2)	1.324(3)	1.324(3)
N(32)-N(42)				1.322(2)	1.324(3)
N(41)-N(51)	1.337(3)	1.343(2)	1.329(2)	1.338(2)	1.335(3)
N(42)-N(52)				1.337(2)	1.338(3)
N(11)-C(11)	1.330(3)	1.336(2)	1.332(2)	1.404(3)	1.409(3)
N(12)-C(12)				1.395(3)	1.410(3)
N(21)-C(11)	1.409(3)	1.402(2)	1.401(2)	1.336(3)	1.329(2)
N(22)-C(12)				1.340(3)	1.332(2)
N(51)-C(11)	1.337(3)	1.340(2)	1.330(2)	1.333(3)	1.334(3)
N(52)-C(12)				1.337(2)	1.339(3)
N(12)-N(11)-C(11)	113.1(3)	113.5(2)	113.2(1)	113.4(2)	112.8(1)
N(11)-N(12)-C(12)				113.3(2)	112.6(1)
N(21)-N(31)-N(41)	109.7(2)	109.7(1)	109.6(1)	109.3(2)	109.3(1)
N(22)-N(32)-N(42)				109.4(2)	109.1(1)
N(31)-N(41)-N(51)	104.5(2)	104.7(1)	104.4(1)	110.0(2)	109.6(1)
N(32)-N(42)-N(52)				110.2(2)	110.0(1)
N(11)-C(11)-N(21)	119.0(2)	119.8(1)	127.8(1)	119.7(2)	119.4(1)
N(12)-C(12)-N(22)				119.7(2)	119.7(1)
N(11)-C(11)-N(51)	104.0(2)	104.4(1)	104.1(1)	127.5(2)	128.0(1)
N(12)-C(12)-N(52)				127.8(2)	127.9(1)
N(21)-C(11)-N(51)	109.2(2)	109.1(1)	109.5(1)	112.8(2)	112.6(1)
N(22)-C(12)-N(52)				112.5(2)	112.4(1)
C(11)-N(21)-N(31)	112.6(2)	112.0(1)	112.5(1)	104.2(2)	104.3(1)
C(12)-N(22)-N(32)				104.2(2)	104.5(1)
C(11)-N(51)-N(41)	128.4(2)	128.1(2)	119.7(1)	103.6(2)	104.2(1)
C(12)-N(52)-N(42)				103.7(2)	104.0(1)

F Anhang, 1. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] der 5,5'-Azotetrazolationen

	<b>66</b>	<b>68</b>	<b>69</b>	<b>70</b>	B3-LYP 6-31+G(2df)
N(11)-N(12)	1.261(3)	1.261(3)	1.256(3)	1.260(4)	1.262
N(21)-N(31)	1.332(2)	1.337(2)	1.321(2)	1.350(5)	1.332
N(22)-N(32)				1.365(5)	
N(31)-N(41)	1.327(2)	1.329(2)	1.321(2)	1.310(4)	1.340
N(32)-N(42)				1.303(5)	
N(41)-N(51)	1.335(2)	1.335(2)	1.322(2)	1.340(5)	1.333
N(42)-N(52)				1.348(5)	
N(11)-C(11)	1.405(2)	1.407(2)	1.411(3)	1.407(6)	1.401
N(12)-C(12)				1.410(5)	
N(21)-C(11)	1.335(2)	1.333(2)	1.324(3)	1.320(6)	1.350
N(22)-C(12)				1.307(6)	
N(51)-C(11)	1.332(2)	1.338(2)	1.344(3)	1.307(5)	1.350
N(52)-C(12)				1.342(5)	
N(12)-N(11)-C(11)	113.4(2)	113.2(2)	112.2(2)	110.8(3)	115.7
N(11)-N(12)-C(12)				111.9(3)	
N(21)-N(31)-N(41)	109.9(1)	109.9(1)	114.1(2)	108.8(3)	109.3
N(22)-N(32)-N(42)				111.0(3)	
N(31)-N(41)-N(51)	109.1(1)	109.2(1)	106.4(2)	107.7(3)	109.8
N(32)-N(42)-N(52)				106.9(3)	
N(11)-C(11)-N(21)	128.0(1)	127.6(2)	118.4(2)	121.0(4)	119.0
N(12)-C(12)-N(22)				121.6(4)	
N(11)-C(11)-N(51)	119.4(1)	119.7(2)	127.8(2)	129.1(4)	129.5
N(12)-C(12)-N(52)				127.2(4)	
N(21)-C(11)-N(51)	112.6(1)	112.7(2)	113.8(2)	109.9(4)	111.5
N(22)-C(12)-N(52)				111.1(4)	
C(11)-N(21)-N(31)	103.9(1)	104.0(1)	100.9(2)	106.0(4)	104.9
C(12)-N(22)-N(32)				104.4(3)	
C(11)-N(51)-N(41)	104.4(1)	104.3(1)	104.8(2)	107.6(4)	104.6
C(12)-N(52)-N(42)				106.6(4)	

## 2. Strukturparameter der berechneten Tetrazolpentazolverbindungen

### 2.1 Strukturparameter der Tetrazoldiazoniumverbindungen auf B3PW91-6-311(2df,2p) Niveau

	1-H	2-H	neutral
<b>Bindungslängen [Å]</b>			
C-N1	1.347	1.324	1.352
C-N4	1.318	1.350	1.352
N1-N2	1.317	1.298	1.295
N2-N3	1.301	1.336	1.355
N3-N4	1.328	1.288	1.295
N1/2-H	1.015	1.017	–
C-N5	1.354	1.366	1.329
N5-N6	1.102	1.098	1.110
<b>Bindungswinkel [°]</b>			
N1-N2-N3	107.6	115.4	110.6
N2-N3-N4	111.7	106.6	110.6
N1-C-N4	110.5	115.3	114.0
N2-N1-C	106.2	98.9	102.4
N3-N4-C	104.0	103.9	102.4
N1-C-N5	126.2	121.9	123.0
N4-C-N5	123.3	122.8	123.0
C-N5-N6	177.1	177.7	180.0
N2/1-N1/2-H	121.3	177.7	–
C-N1-H	132.5	–	–
N3-N2-H	–	122.4	–

## 2.2 Strukturparameter der Tetrazolazide auf B3PW91-6-311(2df,2p) Niveau

	1-H	2-H	Anion
<b>Bindungslängen [Å]</b>			
C-N1	1.339	1.323	1.326
C-N4	1.312	1.354	1.329
N1-N2	1.346	1.321	1.340
N2-N3	1.281	1.312	1.314
N3-N4	1.353	1.301	1.339
N1/2-H	1.006	1.007	–
C-N5	1.378	1.381	1.340
N5-N6	1.237	1.233	1.216
N6-N7	1.119	1.121	1.135
<b>Bindungswinkel [°]</b>			
N1-N2-N3	106.1	115.4	110.1
N2-N3-N4	111.7	105.8	109.9
N2/1-N1/2-H	121.7	122.5	–
H-N1-C/N3-N2-H	120.2	122.2	–
N1-C-N4	108.8	113.0	114.2
N2-N1-C	108.1	100.1	102.9
N3-N4-C	105.3	105.8	103.0
N1-C-N5	121.5	121.3	121.1
N4-C-N5	129.7	125.7	124.7
C-N5-N6	115.9	116.5	118.6
N5-N6-N7	172.2	172.0	172.3
<b>Torsionswinkel [°]</b>			
C-N5-N6-N7	180.0	178.3	0.0

## 2.3 Strukturparameter der Übergangszustände

	1-H	2-H	Anion
<b>Bindungslängen [Å]</b>			
C-N1	1.341	1.322	1.393
C-N4	1.311	1.354	1.388
N1-N2	1.345	1.317	1.292
N2-N3	1.279	1.316	1.335
N3-N4	1.354	1.299	1.294
N1/2-H	1.007	1.008	–
C-N5	1.373	1.379	1.393
N5-N6	1.723	1.722	1.871
N6-N7	1.164	1.163	1.134
N7-N8	1.670	1.680	1.890
N8-N9	1.207	1.206	1.171
N9-N5	1.274	1.277	1.329
<b>Bindungswinkel [°]</b>			
N1-N2-N3	106.2	115.2	109.9
N2-N3-N4	112.0	106.0	110.0
N2/1-N1/2-H	121.7	122.6	–
H-N1-C / N3-N2-H	130.5	122.3	–
N1-C-N4	109.2	113.2	105.8
N1-N2-C	107.8	100.1	107.1
N3-N4-C	104.8	105.5	107.1
N1-C-N5	121.6	121.6	127.8
N4-C-N5	129.2	125.1	126.4
C-N5-N6	129.0	128.2	121.1
C-N5-N9	126.1	124.3	123.4
N5-N6-N7	102.7	103.1	106.6
N5-N9-N8	120.5	121.0	124.8
N6-N7-N8	111.3	111.0	106.7
N6-N5-N9	102.8	102.4	99.4
N7-N8-N9	102.6	102.2	102.2
<b>Torsionswinkel [°]</b>			
C-N1-N2-N3	–0.8	–0.9	0.5
C-N4-N3-N2	–0.6	–0.9	0.1
C-N5-N6-N7	166.4	159.6	–143.9
C-N5-N9-N8	–167.0	–160.8	142.7
N1-C-N5-N9	–171.9	–156.4	–49.9
N1-C-N4-N3	0.1	0.4	0.2
N1-N2-N3-N4	0.9	1.22	–0.4
N1-C-N5-N6	28.2	53.4	79.2
N2-N1-C-N5	–179.0	–177.4	–178.3
N3-N4-C-N5	179.5	177.8	178.1
N4-C-N5-N6	–151.2	–124.0	–98.2
N4-C-N5-N9	8.8	26.2	132.7
N4-C-N1-N2	0.4	0.3	–0.43
N5-N6-N7-N8	–2.0	–3.0	3.2
N5-N9-N8-N7	1.8	2.8	–3.3
N6-N7-N8-N9	0.6	0.9	–1.0
N6-N5-N9-N8	–2.8	–4.4	4.9
N7-N6-N5-N9	–2.8	4.4	–4.9
H-N1-C-N5	–0.6	–	–
H-N1-C-N4	178.9	–	–
H-N1-N2-N3	–179.4	–	–
C-N1-N2-H	–	179.3	–
H-N2-N2-N4	–	–179.0	–

## 2.4 Strukturparameter der Tetrazolpentazole auf B3PW91-6-311(2df,2p) Niveau

	1-H	2-H	Anion
<b>Bindungslängen [Å]</b>			
C-N1	1.337	1.318	1.326
C-N4	1.302	1.344	1.326
N1-N2	1.340	1.316	1.333
N2-N3	1.283	1.316	1.318
N3-N4	1.354	1.300	1.333
N1/2-H	1.008	1.009	–
C-N5	1.389	1.395	1.409
N5-N6	1.328	1.327	1.320
N6-N7	1.281	1.282	1.294
N7-N8	1.349	1.349	1.335
N8-N9	1.283	1.282	1.294
N9-N5	1.325	1.326	1.320
<b>Bindungswinkel [°]</b>			
N1-N2-N3	106.5	115.2	110.0
N2-N3-N4	111.7	105.9	110.0
N2/1-N1/2-H	122.5	122.5	–
H-N1-C / N3-N2-H	130.2	122.4	–
N1-C-N4	110.0	114.1	114.7
N1-N2-C	107.3	99.7	102.6
N3-N4-C	104.6	105.2	102.6
N1-C-N5	122.6	122.8	122.6
N4-C-N5	127.4	123.1	122.6
C-N5-N6	122.2	124.2	124.3
C-N5-N9	125.9	124.0	124.3
N5-N6-N7	104.9	104.8	105.2
N5-N9-N8	104.6	104.8	105.2
N6-N7-N8	109.1	109.3	109.1
N6-N5-N9	111.8	111.9	111.4
N7-N8-N9	109.6	109.3	109.1
<b>Torsionswinkel [°]</b>			
C-N1-N2-N3	0.0	–0.4	0.0
C-N4-N3-N2	0.0	–0.3	0.0
C-N5-N6-N7	180.0	180.0	–179.8
C-N5-N9-N8	180.0	180.0	–179.8
N1-C-N5-N9	180.0	–152.6	–143.3
N1-C-N4-N3	0.0	0.1	–0.0
N1-N2-N3-N4	0.0	0.5	–0.1
N1-C-N5-N6	0.0	27.5	36.7
N2-N1-C-N5	180.0	–179.5	180.0
N3-N4-C-N5	180.0	179.8	180.0
N4-C-N5-N6	180.0	–152.2	–143.3
N4-C-N5-N9	0.0	27.7	35.7
N4-C-N1-N2	0.0	0.2	–0.
N5-N6-N7-N8	0.0	–0.1	–0.4
N5-N9-N8-N7	0.0	0	–0.4
N6-N7-N8-N9	0.0	–0.1	0.5
N6-N5-N9-N8	0.0	0	0.2
N7-N6-N5-N9	0.0	0.1	0.2
H-N1-C-N5	–0.1	–	–
H-N1-C-N4	179.9	–	–
H-N1-N2-N3	–179.9	–	–
C-N1-N2-H	–	179.7	–
H-N2-N2-N4	–	–179.6	–

## 3. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Verbindung	2	3	4	5
CCDC-Nr.	–	149 154	–	149 571
Summenformel	H <sub>9</sub> N <sub>7</sub>	CH <sub>7</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub>
Molare Masse[g/mol]	107.14	89.09	103.14	103.12
Farbe, Habitus	farblos, Stab	farblos, Prisma	farblos, Rechteck	farblos, Stab
Größe[mm]	0.30x0.07x0.06	0.20x0.32x0.55	0.4x0.2x0.2	0.20x0.80x0.80
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pnma</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Cc</i>
<i>a</i> , [Å]	6.3704(2)	9.962(1)	8.4451(2)	7.982(2)
<i>b</i> , [Å]	12.1111(4)	5.1316(5)	7.0415(2)	10.175(2)
<i>c</i> , [Å]	6.9940(2)	9.2280(9)	10.0748(1)	13.745(3)
$\alpha$ , [°]	90	90	90	90
$\beta$ , [°]	91.8666(2)	90	108.321(2)	90.01(3)
$\gamma$ , [°]	90	90	90	90
<i>V</i> , [Å <sup>3</sup> ]	539.32(3)	471.77(9)	568.74(2)	1016.4(4)
<i>Z</i>	4	8	4	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.320	1.255	1.205	1.227
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.106	0.097	0.089	0.091
<i>F</i> (000)	232	192	224	448
$\theta$ Bereich [°]	3.20 bis 27.45	4.09 bis 27.79	2.25 bis 28.59	3.00 bis 30.0
Temperatur [K]	200(2)	200(2)	173(4)	173(2)
Indizierungsbereich	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –9 ≤ <i>l</i> ≤ 8	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –9 ≤ <i>l</i> ≤ 12	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 –12 ≤ <i>l</i> ≤ 13	–
gesammelte Reflexe	9191	4328	3030	4012
unabhängige Reflexe	1226	612	1091	2881
beobachtete Reflexe	895	545	1006	2653
<i>R</i> (int.)	0.0637	0.0624	0.0303	0.0406
Daten/Beschränkungen/	1226/0/100	612/0/52	1091/0/101	2653/–/144
Parameter				
GOOF	1.098	1.153	1.194	1.096
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0457, 0.0980	0.0310, 0.0844	0.0306, 0.0877	0.0564, –
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0763, 0.1106	0.0348, 0.0864	0.0339, 0.0903	–, 0.1400
größter Peak/Loch [e/Å <sup>3</sup> ]	0.224/–0.364	0.188/–0.228	0.179/–0.150	0.42/–0.33

F Anhang, 3. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Verbindung	<b>8</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>17</b>
CCDC-Nr.	106 146	106 145	151 253	151 256
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>7</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>
Molare Masse[g/mol]	117.17	131.19	259.33	212.29
Farbe, Habitus	farblos, Prisma	farblos, Prisma	farblos, Plättchen	farblos, Stab
Größe[mm]	0.20x0.20x0.30	0.20x0.30x0.30	0.15x0.05x0.10	0.40x0.10x0.08
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbcm</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> , [Å]	10.9689(1)	6.9234(1)	5.9434(7)	9.4664(1)
<i>b</i> , [Å]	10.5082(3)	12.1203(3)	30.466(3)	5.6048(3)
<i>c</i> , [Å]	11.0937(2)	9.5133(3)	7.3837(9)	22.779(2)
$\alpha$ , [°]	90	90	90	90
$\beta$ , [°]	90	90	93.396(2)	101.26(1)
$\gamma$ , [°]	90	90	90	90
<i>V</i> , [Å <sup>3</sup> ]	1278.70(4)	798.30(3)	1334.6(3)	1185.1(2)
<i>Z</i>	8	4	4	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.217	1.092	1.291	1.190
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.087	0.076	0.086	0.071
<i>F</i> (000)	512	288	552	456
$\theta$ Bereich [°]	3.25 bis 29.29	2.94 bis 28.85	2.67 bis 22.63	1.82 bis 25.83
Temperatur [K]	183(2)	183(2)	183(2)	200(2)
Indizierungsbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-25 ≤ <i>k</i> ≤ 24	-5 ≤ <i>k</i> ≤ 6
	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-9 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
gesammelte Reflexe	6762	4320	7345	5257
unabhängige Reflexe	1339	903	2226	2160
beobachtete Reflexe	1066	737	1110	1255
<i>R</i> (int.)	0.0345	0.0212	0.0565	0.0538
Daten/Beschränkungen/	1339/0/78	903/0/77	2226/0/201	2160/0/209
Parameter				
GOOF	1.100	1.042	0.943	0.812
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0408, 0.1014	0.0346, 0.0927	0.0603, 0.1444	0.0381, 0.0702
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0567, 0.1106	0.0451, 0.1009	0.1324, 0.1838	0.0801, 0.0777
größter Peak/Loch [e/Å <sup>3</sup> ]	0.156/-0.208	0.180/-0.129	0.228/-0.202	0.109/-0.164

F Anhang, 3. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Verbindung	19	21	23	27
CCDC-Nr.	151 255	151254		
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub>	CH <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Molare Masse[g/mol]	157.22	130.15	115.15	109.09
Farbe, Habitus	farblos, Prisma	farblos, Plättchen	farblos, Prisma	farblos, Prisma
Größe[mm]	0.80x0.42x0.22	0.97x0.40x0.28	0.58x0.42x0.25	0.30x0.25x0.25
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> , [Å]	7.7694(8)	6.998(5)	12.13260(10)	3.7794(4)
<i>b</i> , [Å]	8.2459(6)	9.473(5)	9.12690(10)	11.342(1)
<i>c</i> , [Å]	13.866(2)	10.170(5)	10.92630(10)	11.107(1)
$\alpha$ , [°]	90	90	90	90
$\beta$ , [°]	99.72(1)	107.982(5)	100.4651(4)	99.09(1)
$\gamma$ , [°]	90	90	90	90
<i>V</i> , [Å <sup>3</sup> ]	875.5(2)	641.3(7)	1189.78(2)	470.15(9)
<i>Z</i>	4	4	8	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.193	1.348	1.286	1.541
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.081	0.102	0.093	0.146
<i>F</i> (000)	344	280	496	232
$\theta$ Bereich [°]	2.66 bis 27.90	3.01 bis 27.84	3.01 bis 28.32	2.58 bis 25.84
Temperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)	200(3)
Indizierungsbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-4 ≤ <i>h</i> ≤ 4
	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
gesammelte Reflexe	7205	5048	40893	3637
unabhängige Reflexe	2061	1448	2725	911
beobachtete Reflexe	1214	1214	2426	767
<i>R</i> (int.)	0.0431	0.0511	0.0894	0.0338
Daten/Beschränkungen/	2061/0/122	1448/0/122	2725/0/218	911/0/92
Parameter				
GOOF	1.101	1.101	1.047	1.071
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> >4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0404, 0.1135	0.0404, 0.1135	0.0370, 0.0915	0.0321, 0.0836
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0491, 0.1346	0.0491, 0.1346	0.0415, 0.0956	0.0394, 0.857
größter Peak/Loch [e/Å <sup>3</sup> ]	0.338/-0.268	0.338/-0.268	0.255/-0.245	0.240/-0.170

F Anhang, 3. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Verbindung	28	29	30	32
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>12</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>10</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Rb <sub>2</sub>
Molare Masse[g/mol]	123.111	286.10	300.18	371.09
Farbe, Habitus	farblos, Block	gelb, Prisma	gelb, Prisma	gelb, Prisma
Größe[mm]	0.15x0.12x0.04	0.25x0.13x0.10	0.4x0.4x0.2	0.25x0.12x0.06
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 21	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , [Å]	14.0388(4)	8.852(2)	7.1239(8)	4.41100(1)
<i>b</i> , [Å]	5.6493(1)	8.883(2)	7.5783(8)	7.7298(2)
<i>c</i> , [Å]	7.6026(2)	9.119(2)	12.055(1)	7.7716(2)
$\alpha$ , [°]	90	88.32(2)	79.756(2)	80.780(1)
$\beta$ , [°]	90	82.48(2)	81.105(2)	84.569(1)
$\gamma$ , [°]	90	61.07(2)	68.230(2)	80.303(1)
<i>V</i> , [Å <sup>3</sup> ]	602.96(3)	621.7(2)	592.0(1)	257.10(1)
<i>Z</i>	4	2	2	1
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.356	1.528	1.684	2.396
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.123	0.137	0.209	9.521
<i>F</i> (000)	264	296	308	176
$\theta$ Bereich [°]	2.90 bis 27.50	2.25 bis 28.11	3.44 bis 57.98	2.66 bis 27.44
Temperatur [K]	200(3)	200(2)	193(2)	200(3)
Indizierungsbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5
	-7 ≤ <i>k</i> ≤ 7	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10
	-9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-10 ≤ <i>l</i> ≤ 9
gesammelte Reflexe	8963	5327	3456	3993
unabhängige Reflexe	1380	2761	1822	1161
beobachtete Reflexe	1123	1918	1510	1088
<i>R</i> (int.)	0.0478	0.0971	0.0196	0.0388
Daten/Beschränkungen/	1380/1/110	2761/0/229	1822/9/204	1161/0/81
Parameter				
GOOF	1.069	0.985	1.065	1.294
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> >4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0397, 0.1015	0.0524, 0.1113	0.0431, 0.1194	0.0279, 0.0924
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0557, 0.1256	0.0754, 0.1314	0.0532, 0.1265	0.0314, 0.1122
größter Peak/Loch [e/Å <sup>3</sup> ]	0.197/-0.174	0.357/-0.357	1.079/-0.206	0.667/-0.731

F Anhang, 3. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Verbindung	35	37	39	43
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>16</sub> CaN <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> BaN <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>44</sub> N <sub>30</sub> O <sub>22</sub> Y <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> N <sub>10</sub> As <sub>2</sub>
Molare Masse[g/mol]	348.33	391.492	1066.53	930.763
Farbe, Habitus	gelb, Prisma	gelb, Block	gelb, Prisma	orange, irregulär
Größe[mm]	0.26x0.22x0.16	0.35x0.18x0.10	0.30x0.09x0.04	0.28x0.15x0.09
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , [Å]	6.52990(1)	16.3414(2)	10.1262(1)	9.4125(7)
<i>b</i> , [Å]	10.05040(1)	9.4086(2)	10.3796(2)	13.509(1)
<i>c</i> , [Å]	11.2142(2)	8.5886(2)	10.4524(1)	18.487(2)
$\alpha$ , [°]	70.1999(8)	90	73.0015(9)	78.05(1)
$\beta$ , [°]	89.9935(7)	121.0060(9)	78.6168(9)	76.618(9)
$\gamma$ , [°]	85.4095(7)	90	74.7266(6)	72.51(1)
<i>V</i> , [Å <sup>3</sup> ]	689.95(2)	1131.81(4)	1004.84(2)	2157.3(3)
<i>Z</i>	2	4	1	2
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.677	2.29755	1.762	1.433
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.516	3.547	2.985	1.598
<i>F</i> (000)	364	752	544	952
$\theta$ Bereich [°]	1.93 bis 27.97	0.999 bis 27.49	2.05 bis 27.48	1.82 bis 25.91
Temperatur [K]	200(3)	200(2)	200(2)	200(3)
Indizierungsbereich	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 20	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 16
	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gesammelte Reflexe	13112	8907	16144	17080
unabhängige Reflexe	3160	1303	4534	7814
beobachtete Reflexe	2766	1246	3972	5502
<i>R</i> (int.)	0.0346	0.0482	0.0402	0.1096
Daten/Beschränkungen/	3160/1/254	1303/7/103	3972/33/338	7814/0/559
Parameter				
GOOF	1.206	1.364	1.201	0.880
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> >4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0345, 0.0986	0.0211, 0.0572	0.0310, 0.0846	0.0463, 0.0862
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0425, 0.1144	0.0260, 0.0959	0.0426, 0.1138	0.0679, 0.0920
größter Peak/Loch [e/Å <sup>3</sup> ]	0.452/-0.349	1.609/-1.585	0.982/-0.739	1.204/-1.051

F Anhang, 3. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Verbindung	44	45	47	52
CCDC-Nr.		153 718	153 719	149 898
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>14</sub> BaN <sub>16</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
Molare Masse[g/mol]	399.63	200.165	256.272	266.23
Farbe, Habitus	farblos, Plättchen	gelb, Nadeln	gelb, irregulär	gelb, Nadeln
Größe[mm]	0.22x0.20x0.17	0.36x0.07x0.06	0.26x0.20x0.13	0.60x0.10x0.10
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , [Å]	7.2357(1)	4.300(1)	13.923(1)	8.958(2)
<i>b</i> , [Å]	9.2364(1)	7.265(2)	7.0736(7)	3.6596(7)
<i>c</i> , [Å]	10.44790(1)	7.366(2)	14.2826(18)	16.200(3)
$\alpha$ , [°]	67.5266(7)	73.53(3)	90	90
$\beta$ , [°]	78.8543(6)	77.17(3)	116.76(1)	96.834(3)
$\gamma$ , [°]	80.0431(6)	73.53(3)	90	90
<i>V</i> , [Å <sup>3</sup> ]	629.27(1)	212.8(1)	1256.0(2)	527.3(2)
<i>Z</i>	2	1	4	2
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	2.109	1.562	1.355	1.564
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.177	0.124	0.100	0.128
<i>F</i> (000)	388	104	544	260
$\theta$ Bereich [°]	2.13 bis 24.00	2.93 bis 28.01	3.29 bis 25.86	4.58 bis 57.80
Temperatur [K]	200(2)	200(3)	200(3)	193(2)
Indizierungsbereich	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 4	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 8	-4 ≤ <i>k</i> ≤ 2
	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-8 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
gesammelte Reflexe	9006	1831	4732	2889
unabhängige Reflexe	1973	944	2175	890
beobachtete Reflexe	1889	695	1442	719
<i>R</i> (int.)	0.0375	0.0490	0.0409	0.0369
Daten/Beschränkungen/	1973/0/180	944/0/80	2175/0/212	890/0/102
Parameter				
GOOF	1.312	0.982	0.885	1.050
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0240/0.0611	0.0376, 0.0886	0.0340, 0.0643	0.0499, 0.1286
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0281/0.0851	0.0590, 0.0963	0.0621, 0.0675	0.0650, 0.1383
größter Peak/Loch [e/Å <sup>3</sup> ]	1.211/-1.396	0.247/-0.236	0.183/-0.116	0.473/-0.246

F Anhang, 3. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Verbindung	57	58	60	65
CCDC	153 720	149 899	154 867	154 865
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>14</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>18</sub> N <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> N <sub>14</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>14</sub>
Molare Masse[g/mol]	314.40	294.34	342.45	256.28
Farbe, Habitus	gelb, Prisma	gelb, Nadeln	gelb, Block	gelb, Prisma
Größe[mm]	0.37x0.30x0.14	0.40x0.30x0.20	0.34x0.28x0.16	0.16x0.12x0.06
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , [Å]	5.7003(6)	4.6208(6)	12.1038(3)	7.4364(4)
<i>b</i> , [Å]	13.1862(8)	8.585(1)	12.4296(3)	8.5200(6)
<i>c</i> , [Å]	10.673(1)	9.271(1)	12.3622(3)	9.2620(5)
$\alpha$ , [°]	90	108.486(2)	90	97.818(3)
$\beta$ , [°]	101.45(1)	95.290(2)	92.263(1)°	102.113(5)
$\gamma$ , [°]	90	102.991(2)	90	91.528(2)
<i>V</i> , [Å <sup>3</sup> ]	786.3(1)	334.51(8)	1858.39(8)	567.50(6)
<i>Z</i>	2	1	4	2
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.328	1.461	1.224	1.500
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.097	0.116	0.087	0.116
<i>F</i> (000)	336	156	736	268
$\theta$ Bereich [°]	2.49 bis 25.87	4.70 bis 55.64	4.62 bis 49.98	2.81 bis 26.41
Temperatur [K]	200(2)	193(2)	200(3)	200(2)
Indizierungsbereich	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6	-3 ≤ <i>h</i> ≤ 6	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9
	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10
	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-10 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gesammelte Reflexe	5130	1929	28009	6744
unabhängige Reflexe	1495	1008	3269	2169
beobachtete Reflexe	1224	868	2438	1631
<i>R</i> (int.)	0.0610	0.0226	0.0727	0.0397
Daten/Beschränkungen/	1495/0/144	1008/0/128	3269/0/321	2169/0/211
Parameter				
GOOF	1.016	1.045	1.074	1.028
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> >4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0368, 0.0924	0.0354, 0.0949	0.0568, 0.1559	0.0413, 0.0622
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0466, 0.0961	0.0417, 0.0989	0.0800, 0.1817	0.0977, 0.1061
größter Peak/Loch [e/Å <sup>3</sup> ]	0.228/-0.199	0.226/-0.150	0.461/-0.355	0.249/-0.183

F Anhang, 3. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Verbindung	66	68	69	70
CCDC	154 867			
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>16</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>18</sub> N <sub>22</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
Molare Masse[g/mol]	284.25	374.40	194.158	228.20
Farbe, Habitus	gelb, Prisma	gelb, Prisma	orange, irregulär	gelb, Nadeln
Größe[mm]	0.18x0.14x0.12	0.4x0.4x0.4	0.30x0.15x0.06	0.30x0.10x0.10
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pca</i> 2(1)
<i>a</i> , [Å]	3.6155(3)	3.9155(4)	4.5638(9)	10.425(2)
<i>b</i> , [Å]	17.754(2)	15.014(2)	12.126(4)	7.139(1)
<i>c</i> , [Å]	9.3800(9)	12.995(1)	7.807(2)	14.13(2)
$\alpha$ , [°]	90	90	90	90
$\beta$ , [°]	91.63(1)	95.031(2)	99.97(3)	90
$\gamma$ , [°]	90	90	90	90
<i>V</i> , [Å <sup>3</sup> ]	601.8(1)	761.0(1)	425.5(2)	1051.5(3)
<i>Z</i>	2	2	2	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.569	1.634	1.515	1.442
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.122	0.128	0.116	0.119
<i>F</i> (000)	296	392	200	472
$\theta$ Bereich [°]	2.29 bis 25.94	4.16 bis 57.80	3.14 bis 25.82	5.70 bis 57.16
Temperatur [K]	200(3)	193(2)	200(3)	188(2)
Indizierungsbereich	-4 ≤ <i>h</i> ≤ 4	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 3	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 4	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 10
	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 8
	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
gesammelte Reflexe	3044	4305	1570	5475
unabhängige Reflexe	1165	1330	782	2045
beobachtete Reflexe	877	0.0270	500	1450
<i>R</i> (int.)	0.0369	1163	0.0455	0.0339
Daten/Beschränkungen/	1165/0/115	1330/0/156	782/0/76	2045/1/149
Parameter				
GOOF	1.003	1.044	0.863	1.002
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0383, 0.0545	0.0447, 0.1199	0.0398, 0.0776	0.0670, 0.1712
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0849, 0.0892	0.0504, 0.1259	0.0736, 0.0835	0.0884, 0.1899
größter Peak/Loch [e/Å <sup>3</sup> ]	0.358/-0.242	0.325/-0.260	0.150/-0.171	0.724/-0.317

## G Abkürzungsverzeichnis

<i>i</i> Am	<i>iso</i> -Amyl	<i>zpe</i>	Nullpunktsschwingungsenergie
a. u.	atomare Energieeinheit Hartree		
ber.	berechnet		
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl		
Bzl.	Benzyl		
bzw.	beziehungsweise		<b>NMR-Spektroskopie</b>
CL-20	Hexanitrohexaaza- <i>iso</i> -wurtzitan		
d	Tag	d	Dublett
d. h.	das heißt	<i>J</i>	Kopplungskonstante
DMF	Dimethylformamid	m	Multipllett
DMSO	Dimethylsulfoxid	q	Quartett
DSC	Differentialthermoanalyse	s	Singulett
DTA	Differenzthermoanalyse	t	Triplett
<i>e</i>	Elementarladung	$\delta$	chemische Verschiebung in
EI	Elektronische Ionisation		
Et	Ethyl		
g	gasförmig		<b>IR-Spektroskopie</b>
Expl.	Explosion		
gef.	gefunden	m	mittel
h	Stunde	sh	Schulter
HMX	Oktogen, Tetramethyltetranitramin	s	stark
Int.	Intensität	vs	sehr stark
IR	Infrarotspektrum	w	schwach
LP	freies Elektronenpaar	$\nu$	Valenzschwingung
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon	$\nu_{as}$	antisymmetrische
<i>m</i>	meta	$\nu_s$	symmetrische
Me	Methyl	$\delta$	Deformationsschwingung
MS	Massenspektrum		
NOE	Nuclear-Overhauser-Effekt		
Nr.	Nummer		
l	flüssig		
<i>o</i>	ortho		
<i>p</i>	para		
PETN	Pentaerythrittetranitrat		
Ph	Phenyl		
ppm	part per million		
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl		
RDX	Hexogen, Trimethyltrinitramin		
RT	Raumtemperatur		
s	fest		
Smp.	Schmelzpunkt		
<i>T</i>	Temperatur		
THF	Tetrahydrofuran		
ÜZ	Übergangszustand		
z. B.	zum Beispiel		
Zers.	Zersetzung		
ZS	Zwischenstufe		

# Lebenslauf

## Personliche Daten

Name: Anton Josef Hammerl

Geburtsdatum: 3.7.1973 in Roth

## Schulische Ausbildung

1979 – 1983 Grundschule Rittersbach/ Georgensgmünd

1983 – 1992 Gymnasium Roth, Abitur (1.6).

## Wehrdienst

1992 - 1993 Otto-Lilienthal-Kaserne Roth

11.05.1993 Ehrenmedaille der Bundeswehr

## Hochschulausbildung

11.1993-08.1998 Chemiestudium an der LMU München

09.05.1996 Vordiplom an der LMU München (1.2)

31.08.1998 Hauptdiplom an der LMU München (1.1).

Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. T. M. Klapötke über

Synthese und Charakterisierung von substituierten Hydraziniumaziden

1.10.98- Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. T. M. Klapötke über

Hochenergetische, stickstoffreiche Verbindungen

10.1993-08.1998 Studienbeihilfe aus dem Nachlaß des John Loesch

## Berufstätigkeit

08.1996 stud. Hilfskraft, Institut für pharmazeutische Chemie, LMU München

05.1997 – 08.1997 stud. Hilfskraft am Institut für anorganische Chemie, LMU München

03.1998 – 09.1998 stud. Hilfskraft am Institut für anorganische Chemie, LMU München

10.98- 10.99 wiss. Mitarbeiter am Institut für anorganische Chemie, LMU München

10.99- wiss. Angestellter (DFG) am Department Chemie, LMU München