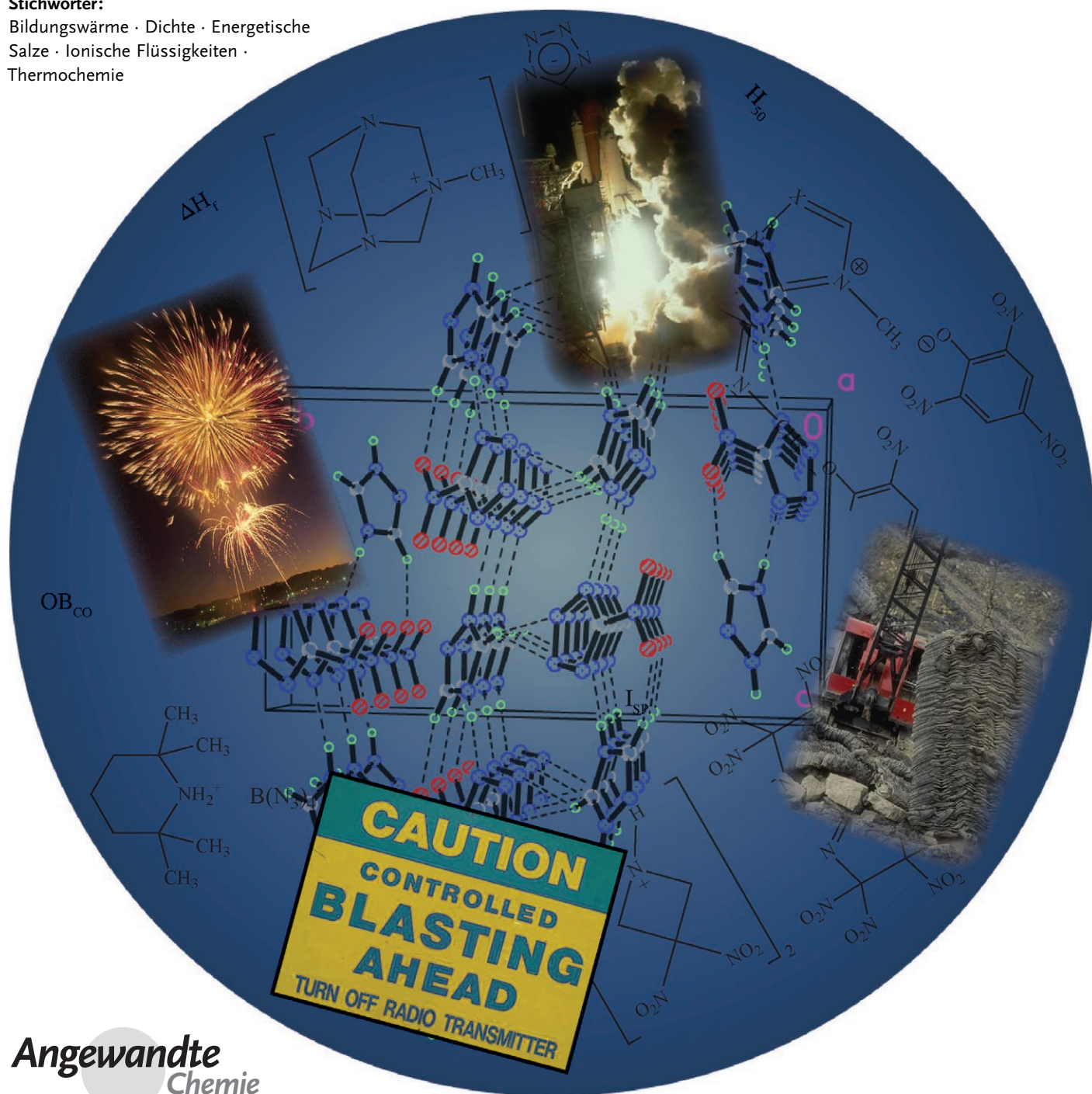


Stickstofffreie energetische Salze und ionische Flüssigkeiten**

Rajendra P. Singh, Rajendar D. Verma, Dayal T. Meshri und Jean'ne M. Shreeve*

Stichwörter:

Bildungswärme · Dichte · Energetische Salze · Ionische Flüssigkeiten · Thermochemie



Energetische Salze bieten zahlreiche Vorteile gegenüber herkömmlichen energetischen Molekülverbindungen. Die Verwendung von stickstoffhaltigen Kationen und Anionen trägt zu höheren Bildungswärmen und Dichten bei, wobei durch den niedrigen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff auch eine gute Sauerstoffbilanz erzielt wird. Da bei der Zersetzung dieser stickstoffreichen Verbindungen ein größerer Anteil von Distickstoff entsteht, sind sie vielversprechende hochenergetische Materialien für technische und militärische Anwendungen.

1. Einführung

In Friedenszeiten werden mehr energetische Materialien verbraucht als bei bewaffneten Konflikten, und ohne sie wären die heutigen Fortschritte und das moderne Leben undenkbar. In energetischen Materialien sind große Energiemengen in kompakter und leicht freisetzbarer Form gespeichert. Hierbei erfolgt die Leistungsabgabe in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Energiefreisetzung. Wo immer eine kontrollierte Energieabgabe über einen Zeitraum von Millisekunden (wie in Kanonen) bis zu Sekunden (wie in Raketen) erforderlich ist, werden Treibstoffe eingesetzt, die Gase entwickeln. Sie dienen zum Antrieb von Geschossen und Raketen, zur Scherung von Bolzen und Drähten, zum Antrieb von Turbinen, zum Betrieb von Pumpen, zur Bewegung von Kolben und beim Starten von Motoren. Sind eine extrem schnelle Energiefreisetzung und hohe Drücke gefragt, so kommen Explosivstoffe zum Einsatz: bei der Erzeugung von hoch intensiven Schockwellen in Luft, Wasser und Gestein, bei Sprengarbeiten, im Bergbau und bei anderen Tiefbauprojekten, beim Schneiden, Metallschweißen und Formen sowie bei Fragmentierungen, in Hohlladungen und vielen Spezialgeräten, die hohe Energieübertragungsgeschwindigkeiten erfordern, sowie zur Auslösung von Detonationen. Mehr als 90 % der technisch eingesetzten Materialien beruhen auf Ammoniumnitrat.^[1] Zusammensetzungen für militärische Zwecke enthalten am häufigsten HMX, RDX oder TNT, Nitroglycerin oder Nitrocellulose als Einkomponenten-Explosivstoffe.^[1–12]

Zur Entwicklung von leistungsfähigeren Materialien mit hoher Energiedichte (high-energy density materials, HEDMs), die weniger empfindlich auf Thermoschocks, Reibung und elektrostatische Entladungen reagieren, sind weltweit zahlreiche Forschungsprogramme im Gange. Bei diesen modernen HEDMs stammt die meiste Energie entweder 1) aus der Oxidation des Kohlenstoffgerüsts, so wie es bei herkömmlichen energetischen Materialien der Fall ist,^[13,14] oder 2) aus deren hohen positiven Bildungsenthalpien. Als Beispiele für die erste Gruppe sind TNT (2,4,6-Trinitrotoluol), RDX (1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexan) und HMX (1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctan) zu nennen.^[15] Zur zweiten Gruppe energetischer Materialien zählen moderne Nitroverbindungen wie CL-20 (2,4,6,8,10,12-(Hexanitrohexaaza)cyclododecan),^[16,17] TNAZ (1,3,3-Trinitroazeti-

Aus dem Inhalt

1. Einführung	3665
2. Triazoliumsalze	3666
3. Tetrazolderivate	3672
4. Urotropiniumsalze	3675
5. Salze auf Tetrazinbasis	3676
6. Azetidiniumsalze	3677
7. Pikrate	3677
8. Salze von Polystickstoffspezies	3678
9. Imidazoliumsalze	3679
10. Verschiedenes	3679
11. Schlussfolgerung	3680

din), FOX-7 (1,1-Diamino-2,2-dinitroethen),^[18] Hepta- und Octanitrocubane (mit hohen Dichten und hoher Energie wegen ihres beträchtlich gespannten Käfigs), 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazin) sowie Tetrazolazid.

Seit kurzem werden auch stickstoffreiche Salze untersucht. Diese Verbindungen bilden eine einzigartige Klasse von energetischen Materialien, deren Energie aus der extrem hohen Bildungswärme und nicht aus der Gesamtverbrennungswärme stammt. Diese Bildungswärme lässt sich direkt auf die große Zahl energiereicher N-N- und C-N-Bindungen zurückführen.^[19] Da sie entsprechende Kohlenstoffverbindungen durch ihre höheren Bildungswärmen, größeren Dichten und besseren Sauerstoffbilanzen übertreffen, kommen bei energetischen Anwendungen am häufigsten heterocyclische Molekülverbindungen zum Einsatz. Amino-

[*] Prof. R. D. Verma, Prof. J. M. Shreeve
Department of Chemistry
University of Idaho
Moscow, ID 83844-2343 (USA)
Fax: (+1) 208-885-9146
E-mail: jshreeve@uidaho.edu

Dr. R. P. Singh, Dr. D. T. Meshri
Advance Research Chemicals, Inc.
1110 W. Keystone Avenue, Catoosa, OK 74015 (USA)

[**] J.M.S. dankt AFOSR (F49620-03-1-0209), NSF (CHE0315275) und ONR (N00014-02-1-0600) für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten an der University of Idaho.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Nitro- oder Azid-substituierte heterocyclische Kationen bilden mit Nitrat-, Perchlorat-, Dinitramid- oder Pikrationen hochenergetische Salze, die (mit Ausnahme der Perchlorate) vergleichsweise umweltverträglich sind, da sie sich zu einem großen Anteil in Distickstoff zersetzen. Desweiteren finden hochenergetische Salze mit stickstoffreichem Kation und Anion zunehmendes Interesse. Sie haben gegenüber nicht-ionischen Verbindungen die Vorteile eines niedrigeren Dampfdrucks und einer höheren Dichte. Aus Kostengründen dürfte der Einsatz von stickstoffreichen Verbindungen zwar begrenzt sein, doch wären sie insbesondere für taktische Raketen (niedrige Signatur) sowie Anwendungen mit niedriger Flammentemperatur (geringe Gewehrlaufkorrosion) und geringer Rauchentwicklung von Vorteil.

Ionische Flüssigkeiten sind zwar schon seit fast einem Jahrhundert bekannt, das Interesse an der Erforschung von ionischen Flüssigkeiten als hochenergetische Materialien, Explosiv- und Treibstoffe hat jedoch erst in den letzten Jahren stark zugenommen. Aufgrund ihrer einstellbaren Eigenschaften, z.B. Schmelzpunkt (unter 100 °C), niedriger Dampfdruck, breiter Flüssigkeitsbereich, Wärme- und Hydrolysebeständigkeit sowie hohe Dichte, eignen sich ionische Flüssigkeiten gut für energetische Anwendungen. Die meisten hydrolysebeständigen ionischen Flüssigkeiten bestehen aus organischen Kationen und mehratomigen anorganischen Anionen. Ionische Flüssigkeiten werden als Lösungsmittel und Katalysatoren in der „Grünen Chemie“ eingesetzt, und ihre Eigenschaften wurden in mehreren Übersichten zusammengefasst.^[20–25]

In den vergangenen Jahren sind zahlreiche Veröffentlichungen zu energetischen Salzen und ionischen Flüssigkeiten erschienen, eine umfassende Übersicht liegt jedoch nicht vor. Unser anhaltendes Interesse an diesem Thema hat uns veranlasst, diese Lücke zu schließen. Im vorliegenden Aufsatz sind Entwicklungen in der Chemie energetischer Salze, einschließlich energetischer ionischer Flüssigkeiten, von 1999 bis 2005 werden vorgestellt.

2. Triazoliumsalze

Triazole sind aromatische Fünfringheterocyclen mit drei Stickstoffatomen in 1,2,4- oder 1,2,3-Stellung. Zahlreiche Salze von Triazolderivaten sind in der Literatur als energetische Materialien beschrieben.

2.1. 1,2,4- und 1,2,3-Triazoliumsalze

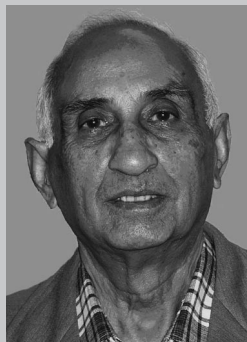
1,2,4-Triazol und 1,2,3-Triazol haben positive Bildungswärmen von 109 kJ mol⁻¹ bzw. 272 kJ mol⁻¹.^[26,27] Salze aus einem protonierten heterocyclischen Kation und einem Nitrat-, Perchlorat- und Dinitramidion wurden zuerst synthetisiert.^[28] Bei der Reaktion von 1,2,4- oder 1,2,3-Triazol mit konzentrierter Salpetersäure, Perchlorsäure oder Dinitramidensäure wurden jeweils hervorragende Ausbeuten an 1,2,4- bzw. 1,2,3-Triazoliumnitrat (**1a**, **2a**), -perchlorat (**1b**, **2b**) und -dinitramid (**1c**, **2c**) erhalten (Schema 1). Die Charakterisie-



Rajendra P. Singh wurde in Indien geboren und promovierte 1985 an der Banaras Hindu University. Nach Lehr- und Forschungstätigkeiten in Japan und Indien forschte er zwei Jahre als ERATO-Wissenschaftler im Arbeitskreis von Prof. Ryoji Noyori. 1995 trat er eine Stelle als Postdoc bei Prof. D. S. Matteson an der Washington State University an, bevor er 1998 in die Arbeitsgruppe Fluor an der University of Idaho wechselte. Seit März 2003 ist er stellvertretender Leiter der Forschungsabteilung von Advance Research Chemicals, Inc. Er entwickelt neue Synthesemethoden in der fluororganischen Chemie.



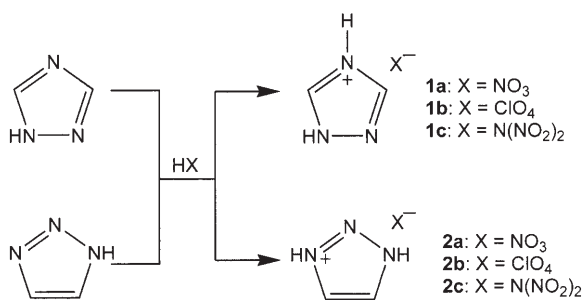
Dayal Meshri wurde in Britisch-Indien geboren. Er erhielt seinen B.Sc. mit Auszeichnung an der Gujarat University, seinen M.Sc. am MR Institute of Science, promovierte an der University of Idaho und war als Postdoc an der Cornell University. Anschließend trat er in die Firma Ozark-Mahoning Co.-Pennwalt Corp. als Leiter der Forschungsabteilung ein. 1987 gründete Dr. Meshri die Firma Advance Research Chemicals, Inc. (ARC), deren Vorsitzender und Geschäftsführer er ist. ARC zählt zu den weltgrößten Herstellern von Fluorid-Spezialchemikalien und beliefert unter anderem die Automobil-, Elektronik-, Halbleiter-, Kunststoff- und die pharmazeutische Industrie.



Rajendar D. Verma wurde in Amritsar (Indien) geboren. Er erhielt seinen M.Sc. 1955 am Birla Institute of Technology and Science, Pilani. Nach einer Lehrtätigkeit wechselte er 1963 als wissenschaftlicher Mitarbeiter an die Panjab University, Chandigarh. Er wurde 1966 zum Chemiedozenten ernannt und promovierte 1968. An der Panjab University gründete er eine Arbeitsgruppe Fluor, die er bis zu seiner Emeritierung im Jahr 1996 leitete. Er unterhält enge Kooperationen mit den Professoren George H. Cady, Charles B. Colburn und Jean'ne M. Shreeve.



Jean'ne M. Shreeve stammt aus Montana. Sie erwarb ihren B.Sc. an der University of Montana, ihren M.Sc. in analytischer Chemie an der University of Minnesota und promovierte an der University of Washington, Seattle, in anorganischer Chemie. 1961 erhielt sie einen Lehrstuhl an der University of Idaho, wurde 1973 Leiterin des Fachbereichs Chemie und übernahm 1987 das Amt der Vizepräsidentin der Research and Graduate Studies. Seit Juli 2004 ist sie Jean'ne M. Shreeve Professor für Chemie. Zu ihren Forschungsinteressen zählen Synthese, Charakterisierung und Reaktionen fluorhaltiger Verbindungen sowie energetische Materialien.



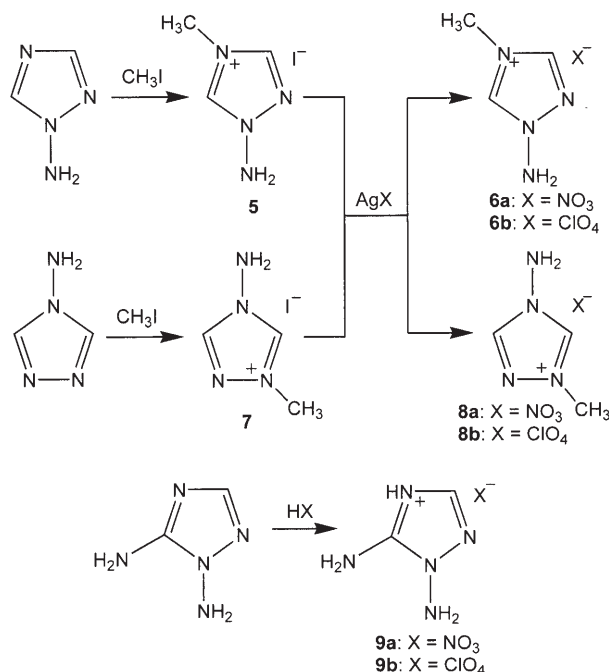
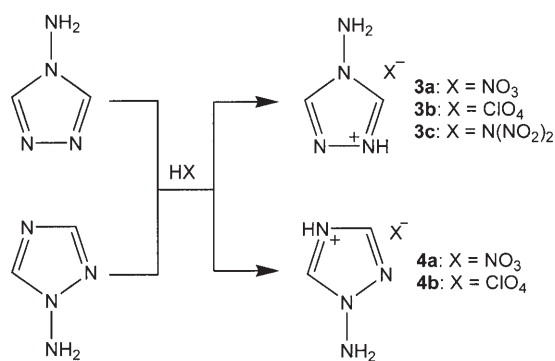
Schema 1.

rung aller Salze erfolgte durch IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie, Stoffbilanz, Dichtebestimmung, Elementaranalyse, DSC (Differenzkalorimetrie), TGA (thermogravimetrische Analyse) und eine Sicherheitsprüfung. 1,2,3-Triazolium-Salze schmelzen bei niedrigeren Temperaturen als die analogen 1,2,4-Triazolium-Derivate (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen). Da die Schmelzpunkte von **1b,c** und **2a-c** unter 100 °C liegen, werden diese Salze als ionische Flüssigkeiten eingestuft. Sie gelten als energetisch und bei mäßigen Temperaturen als stabil. (Die beiden Perchloratsalze sind thermisch am stabilsten und die Dinitramide am wenigsten stabil.) Bei einer Röntgenbeugungsuntersuchung an Einkristallen von **1b** wurde eine starke Wasserstoffbrücke zwischen dem Perchloration und dem protonierten 1,2,4-Triazolring festgestellt, die zu der relativ hohen Dichte beiträgt (1,96 g cm⁻³). Infolge einer weniger wirkungsvollen Kristallpackung ist die Dichte von 1,2,3-Triazoliumperchlorat um nahezu 0,2 g cm⁻³ geringer.

2.2. Triazoliumsalze mit Aminosubstituenten

Aus den Strukturanalysen thermisch stabiler Explosivstoffe ergibt sich, dass sich die Beständigkeit dieser Verbindungen am einfachsten durch Anhängen von Aminogruppen an den Triazolring steigern lässt.^[6] Die N-gebundene Aminogruppe wirkt als Elektronenacceptor in diesen stickstoffreichen Heterocyclen, die nach Protonierung mit Nitrat-, Perchlorat- oder Dinitramidionen energetische Salze bilden. **3a-c** entstehen durch Umsetzung von 4-Amino-1,2,4-triazol mit konzentrierter HNO₃, HClO₄ bzw. HN(NO₂)₂ unter analogen Bedingungen wie **1a-c** und **2a-c**.^[28]

Die Umsetzung von 1-Amino-1,2,4-triazol mit konzentrierter HNO₃ und HClO₄ führte zur Bildung der entsprechenden Salze (**4a,b**) in hervorragender Ausbeute (Schema 2).^[29] Bei der Umsetzung von 1-Amino-1,2,4-triazol mit Iodmethan entstand das Salz **5**, das bei der Metathese mit AgNO₃ oder AgClO₄ hohe Ausbeuten an dem entsprechenden Nitrat (**6a**) bzw. Perchlorat (**6b**) lieferte. Analog ergab die Metathese von 1-Methyl-4-amino-1,2,4-triazoliumiodid (**7**) mit AgNO₃ oder AgClO₄ das Nitrat **8a** bzw. das Perchlorat **8b**.^[30] Die Synthesen von 1,5-Diamino-1,2,4-triazoliumnitrat (**9a**) und -perchlorat (**9b**) wurden ebenfalls beschrieben (Schema 2).^[29] Die Strukturen der Produkte wurden durch Elementaranalyse sowie Schwingungs-, Multi-kern-NMR- und Massenspektren bestätigt. Eine Einkristall-



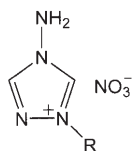
Schema 2.

Röntgenstrukturanalyse von **8b** zeigte, dass eine starke Wasserstoffbrücke zwischen dem Perchloration und der Aminogruppe vorliegt und dass die Methylierung an N1 erfolgte. Die physikalischen und thermischen Eigenschaften dieser Salze sind in Tabelle S2 der Hintergrundinformationen zusammengefasst.^[30]

Bei näherer Überprüfung dieser Daten ergaben sich einige interessante Befunde in Bezug auf die thermischen Eigenschaften der Verbindungen. So werden die Schmelzpunkte (Glasübergangstemperaturen) von 1-Amino-4-methyl-1,2,4-triazoliumnitrat (**6a**; $T_g = -62^\circ\text{C}$) und des 1-Methyl-4-amino-Derivats (**8a**; $T_g = -60^\circ\text{C}$) von der Stellung der Methylgruppe nicht beeinflusst. Die Schmelzpunkte der entsprechenden Perchlorate liegen bei 91 °C (**6b**) bzw. 86 °C (**8b**). 1-Amino-Derivat **3a** ($T_m = 69^\circ\text{C}$) und 4-Amino-Derivat **4a** ($T_m = 121^\circ\text{C}$) haben dagegen deutlich höhere Schmelzpunkte als die analogen methylierten Verbindungen, bei denen neben der Änderung der Packungseffekte und der Abnahme der Gitterenergien natürlich auch die Bildung von Wasserstoffbrücken stärker eingeschränkt ist. Eine Methyl-

gruppe am Ring erhöht die Zersetzungstemperaturen von Nitraten wie von Perchloraten. Die Einführung einer zweiten Aminofunktion hebt zwar die Schmelzpunkte an (**4b** verglichen mit **9b**) und führt zu weniger positiven Bildungsenthalpien, doch scheint dies die übrigen Eigenschaften im Wesentlichen nicht zu beeinflussen. Die Verbrennungsenergien und molaren Standardbildungsenthalpien liegen für Perchlorate höher als für Nitratre.

Die Synthese und Charakterisierung der 1-Alkyl-4-amino-1,2,4-triazoliumnitrate **10a–d** sind in der Literatur beschrieben.^[31] Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen von Salzen mit 1-Isopropyl-4-amino-1,2,4-triazolium- (**10b**; triklin, $P\bar{1}$) und 1-Methylcyclohexyl-4-amino-1,2,4-triazoliumionen (**10d**; monoklin, $P2_1/n$) legen nahe, dass die Aminogruppe in beiden Kationen verdreht ist und den Triazolring nicht symmetrisch überbrückt. Dies ist wahrscheinlich auf ausgedehnte Wasserstoffbrückenketten im Kristall zurückzuführen, die jedoch die Bindungslängen in diesen Strukturen nicht wesentlich beeinflussen.^[31]



- 10a:** R = Methyl/decyl
- 10b:** R = Isopropyl
- 10c:** R = Allyl
- 10d:** R = Methylcyclohexyl

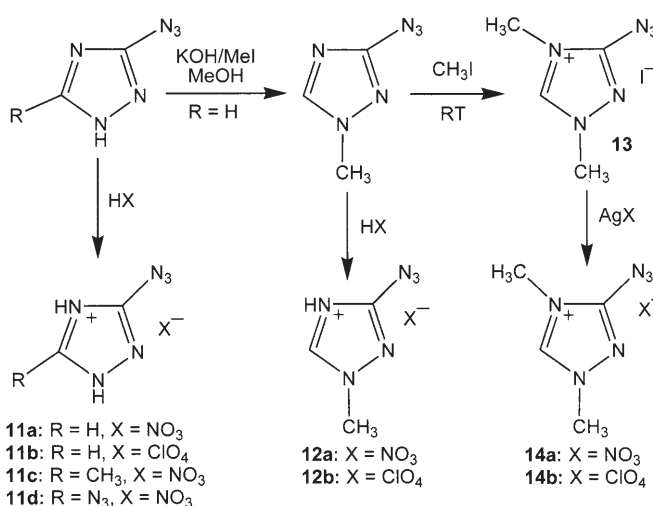
in diesen Strukturen nicht wesentlich beeinflussen.^[31]

2.3. Triazoliumsalze mit Azidosubstituenten

Die Wasserstoffatome von Azolen lassen sich leicht durch energetische funktionelle Gruppen substituieren. Bei Einbau von endothermen Gruppen wie der Azidogruppe in Azole kommt es zu einer Erhöhung der Bildungsenthalpien.^[30,32,33] So ist die Standardbildungswärme von 3-Azido-1,2,4-triazol ($\Delta H_f^\circ = +458 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[33] ungefähr viermal größer als diejenige von 1-*H*-1,2,4-Triazol.^[28] Die Kombination dieser azido-substituierten Azole mit Nitrat-, Perchlorat- oder Azolat- ionen (z. B. 4,5-Dinitroimidazol oder 5-Nitrotetrazol) führt zur Bildung von energetischen Salzen.^[30,34]

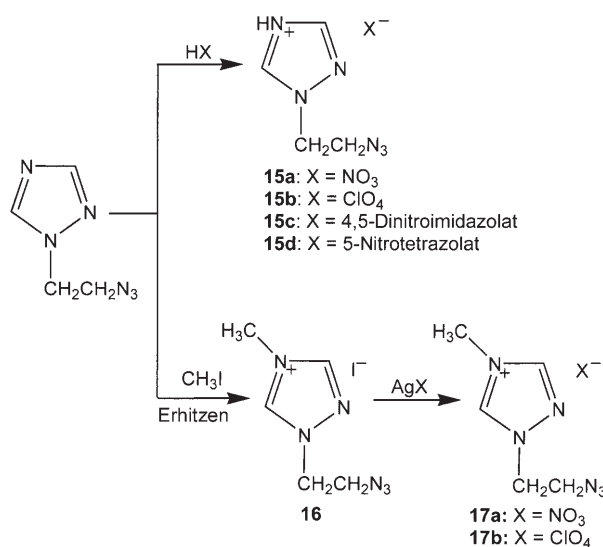
Verschiedene energetische Salze von Azido-1,2,4-triazolium-Derivaten (**11a–d**, Schema 3)^[30] ließen sich durch Quaternisieren mit konzentrierter Salpeter- oder Perchlorsäure in Methanol in hoher Ausbeute leicht erhalten. Unter ähnlichen Bedingungen reagierte 1-Methyl-3-azido-1,2,4-triazol mit konzentrierter Salpeter- oder Perchlorsäure zu 1-Methyl-3-azido-1,2,4-triazoliumnitrat (**12a**) bzw. -perchlorat (**12b**). Bei der Quaternisierung mit Iodmethan entstand das Salz **13**. Die anschließende Metathese mit AgNO_3 oder AgClO_4 lieferte 1,4-Dimethyl-3-azido-1,2,4-triazoliumnitrat (**14a**) bzw. -perchlorat (**14b**).

Die Charakterisierung dieser Azidotriazoliumsalze erfolgte durch Elementaranalyse, IR-, ^1H -, ^{13}C -NMR- sowie Massenspektren und DSC-Untersuchungen. Bei Kristallstrukturanalysen von **11a** und **14a** wurde für **11a** das Vorliegen einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Nitration und dem protonierten 1,2,4-Triazolring festgestellt. Hieraus erklärt sich, dass die Dichte (1.76 g cm^{-3}) und der Schmelzpunkt (147°C) für **11a** höher sind als für **14a** ($\rho = 1.58 \text{ g cm}^{-3}$, $T_m = 98^\circ\text{C}$), bei dem die Methylgruppe am Triazolring die Wasserstoffbrückenbildung einschränkt (Tabelle S3 in den Hintergrundinformationen).



Schema 3.

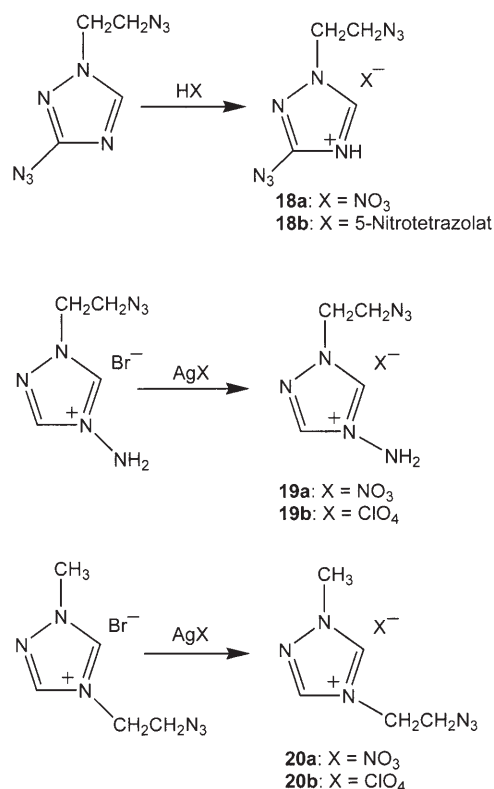
Die Chemie von energetischen Salzen und ionischen Flüssigkeiten mit Azidoethylsubstituenten an den Triazoliumringen wurde ebenfalls untersucht.^[34] Durch Umsetzung von 1-(2-Azidoethyl)-1,2,4-triazol mit Salpetersäure, Perchlorsäure, 4,5-Dinitroimidazol oder 5-Nitrotetrazol erhielt man die 1-(2-Azidoethyl)-1,2,4-triazolium-Salze **15a–d** jeweils in über 97% Ausbeute (Schema 4). 1-(2-Azidoethyl)-1,2,4-triazol wurde außerdem mit Iodmethan zu 1-(2-Azidoethyl)-4-methyl-1,2,4-triazoliumiodid (**16**) umgesetzt, aus dem durch Metathese mit den entsprechenden Silbersalzen das Nitrat **17a** und das Perchlorat **17b** in sehr guten Ausbeuten entstanden (Schema 4). Alle Salze schmelzen unter 100°C , und die meisten sind bereits bei Raumtemperatur flüssig. Die Standardbildungswärmen für Perchlorate sind positiver als diejenigen für die analogen Nitratre. Die meisten dieser Salze zeichneten sich durch thermische Stabilität und eine hohe Dichte aus (Tabelle S3 der Hintergrundinformationen).



Schema 4.

Durch Umsetzung von 1-(2-Azidoethyl)-3-azido-1,2,4-triazol mit konzentrierter Salpetersäure oder 5-Nitrotetrazol erhielt man 1-(2-Azidoethyl)-3-azido-1,2,4-triazoliumnitrat (**18a**) bzw. -5-nitrotetrazolat (**18b**, Schema 5). Die Metathesen von 1-(2-Azidoethyl)-4-amino-1,2,4-triazoliumbromid und 1-Methyl-4-(2-azidoethyl)-1,2,4-triazoliumbromid mit AgNO_3 oder AgClO_4 lieferten die entsprechenden Nitrate (**19a**, **20a**) bzw. Perchlorate (**19b**, **20b**) jeweils in guter Ausbeute.^[34]

Aus den Dichten und thermischen Eigenschaften der Azido- und Azidoethyltriazoliumderivate (Tabelle S3 der



Schema 5.

Hintergrundinformationen) ist ersichtlich, dass der Stellung der Substituenten am Triazoliumring eine wichtige Rolle zufällt: Beispielsweise sind die T_g -Werte für 1-(2-Azidoethyl)-4-methyl-1,2,4-triazoliumnitrat (**17a**; -57°C) und 1-Methyl-4-(2-azidoethyl)-1,2,4-triazoliumnitrat (**20a**; -56°C) im Wesentlichen gleich, wohingegen sich ihre Zersetzungstemperaturen stark unterscheiden (**17a**, $T_d = 119^\circ\text{C}$; **20a**, $T_d = 143^\circ\text{C}$).^[34] Die Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen analoger Perchlorate liegen bei $T_g = -52^\circ\text{C}$ bzw. $T_d = 192^\circ\text{C}$ für **17b** und bei $T_m = 63^\circ\text{C}$ bzw. $T_d = 152^\circ\text{C}$ für **20b**.

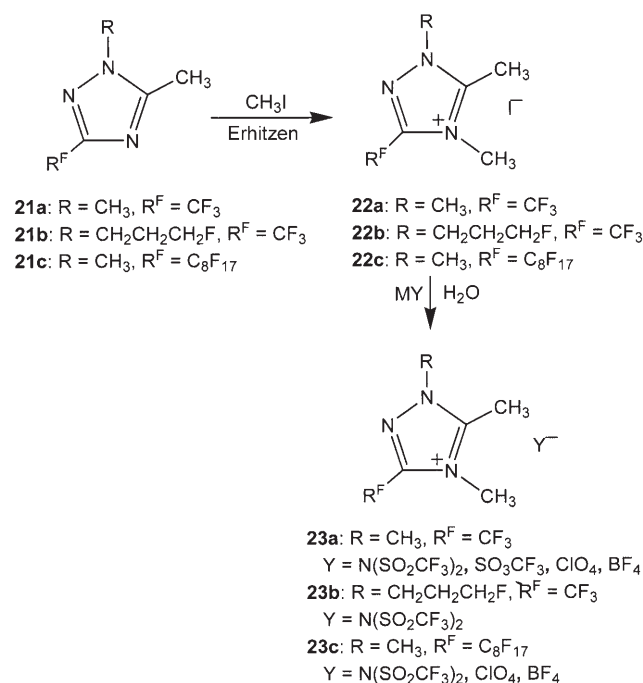
Dichte und Bildungsenthalpie energetischer Salze werden von den Molekülstrukturen bestimmt. Die Daten zu diesen wichtigen Kenngrößen (Tabelle S3 der Hintergrundinformationen) deuten darauf hin, dass Perchlorate im allgemeinen eine höhere Dichte aufweisen als analoge Nitrate. Aus dem Vergleich der molaren Standardenthalpien (ΔH°) der Salze ergeben sich für Perchlorate höhere positive Bildungswärmen

sowie höhere Verbrennungswärmen als für entsprechende Nitrate. Betrachtet man **15a–d**, so zeigt sich, dass der Beitrag der Anionen zur Bildungswärme der 1-(2-Azidoethyl)-1,2,4-triazoliumsalze in der Reihenfolge 5-Nitrotetrazolat > Perchlorat > 4,5-Dinitroimidazol > Nitrat abnimmt.

2.4. Triazoliumsalze mit Fluoralkylsubstituenten

1,2,4-Triazole mit Substituenten an den Kohlenstoffatomen sind ausgehend von entsprechend substituierten Triazolen zugänglich.^[35] Mithilfe dieses Verfahrens wurden verschiedene fluoralkylsubstituierte 1,2,4-Triazoliumsalze hergestellt,^[36] indem die 1,3,5-substituierten Triazole **21a–c** zunächst mit Iodmethan in die Salze **22a–c** umgewandelt wurden. Metathese mit Metallsalzen ergab dann die ionischen Flüssigkeiten und energetischen Salze **23a–c**, in der Regel in hervorragenden Ausbeuten (Schema 6).

Zur Charakterisierung dieser Salze dienten Elementaranalysen, IR- und Multikern-NMR-Spektroskopie sowie GC-



Schema 6.

MS. Die Bis(trifluormethansulfonyl)amid-Salze **23** (Y = $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) sind nicht wasserlöslich, was ihre Reinigung erleichtert. Die Löslichkeiten dieser Salze in organischen Lösungsmitteln steigen mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Ihre Schmelzpunkte sinken in der Reihenfolge $\text{SO}_3\text{CF}_3^- > \text{BF}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$,^[36] was mit der diffusen Ladungsverteilung im zuletzt genannten Anion zusammenhängen könnte. Salze mit größeren Kationen liegen im Festkörper weniger dicht gepackt vor und haben daher niedrigere Schmelzpunkte.

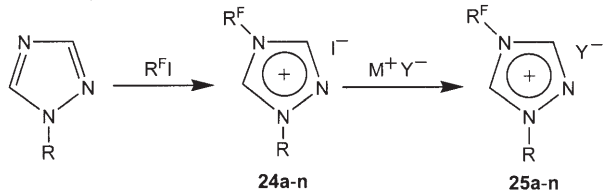
Die Umsetzungen von 1-Alkyl-1,2,4-triazolen mit Polyfluoralkylhalogeniden führten zur Quaternisierung an N4 des

Triazolrings unter Bildung von **24a–n**. Durch Metathese von **24a–n** mit verschiedenen Metallsalzen erhielt man die Salze **25a–n** (Tabelle 1) in hervorragenden Ausbeuten.^[37] Salze mit längerkettigen Alkyl- und Polyfluoralkylsubstituenten haben aufgrund der weniger guten Packung im Festkörper niedrigere Schmelzpunkte. Mit zunehmender Länge des Fluoralkylsubstituenten und steigendem Fluoranteil ergaben sich höhere Dichten. Kationen mit voluminöseren Alkylgruppen führten zu Salzen mit niedrigerer Dichte.

In einer weiteren Untersuchung^[38] wurden funktionalisierte Triazoliumsalze und ionische Flüssigkeiten mit alkyl- oder fluoralkylsubstituierten Triazoliumkationen nach einem leistungsfähigen Verfahren in hohen Ausbeuten erhalten. Die so gebildeten Triazoliumkationen trugen kovalent gebundene anionische Gruppen, z. B. Sulfonat-, Fluorcarboxy-, Fluorhomoallyl- und Fluoralkanolgruppen, deren Metathese mit fluorhaltigen Anionen zu niedrigschmelzenden Salzen führte (**26a,b**, **27**, **28a,b**, **29c,d** und **30** in Schema 7).^[38a] Diese funktionalisierten Triazoliumsalze sind bei 25 °C sämtlich ionische Flüssigkeiten mit ausgezeichneter Luft-, Wasser- und Hitzebeständigkeit.

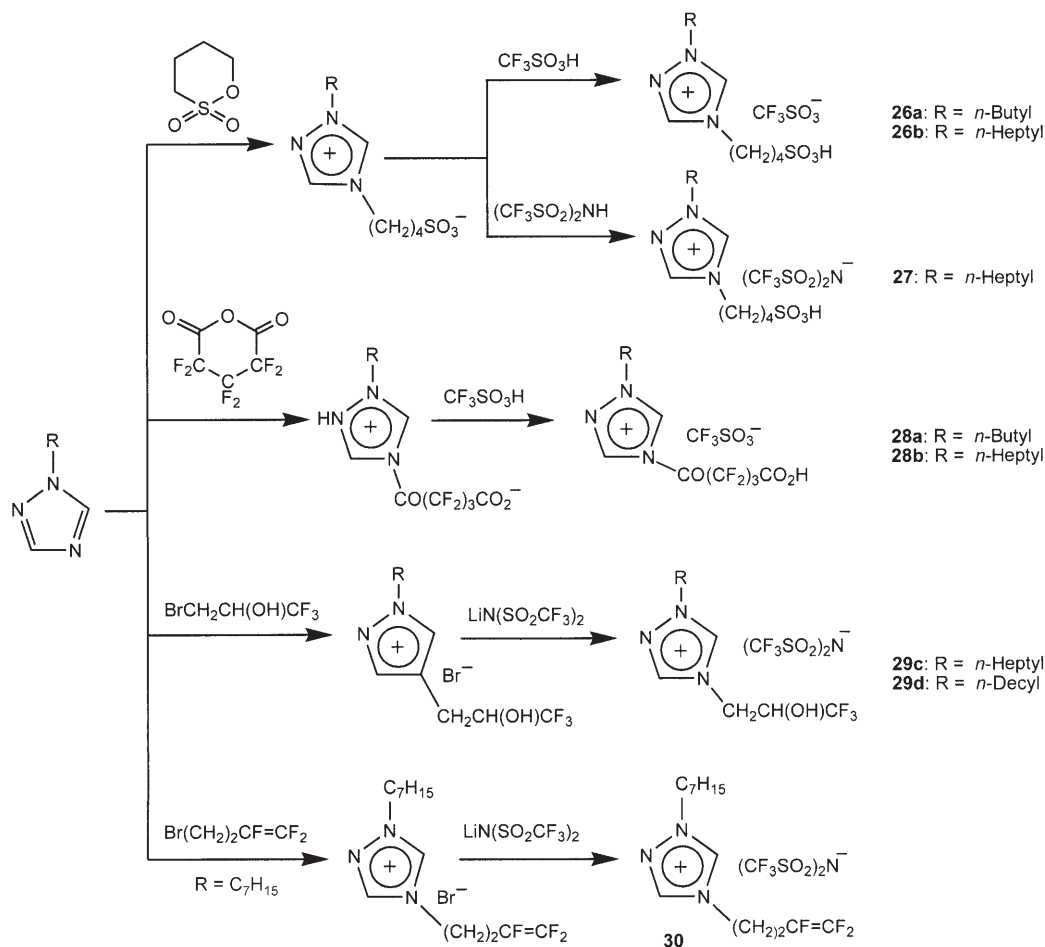
Ein Syntheseverfahren für 1-Alkyl-1,2,4-triazolium-4-nitroimide beruht auf der Alkylierung eines Metallsalzes von 4-Nitramino-1,2,4-triazol mit Halogen- oder Dihalogenalkanen (Schema 8).^[38b] Bei den Salzen **31–37** handelt es sich um

Tabelle 1: Synthese der Triazoliumsalze **25** mit fluorierten Seitenketten.



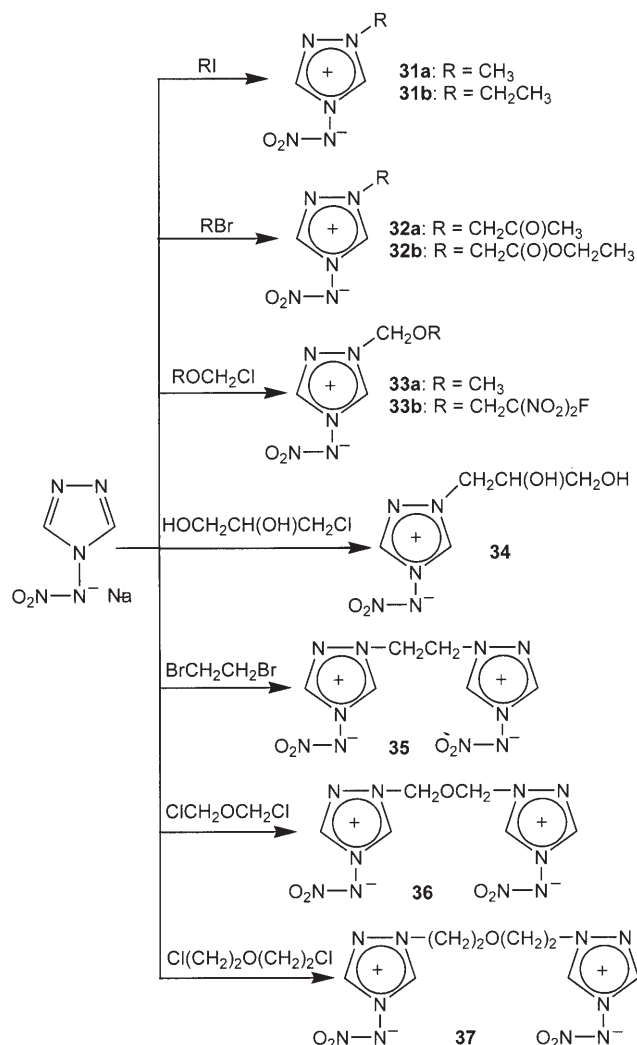
	R	R ^F	Y	T _g [°C]	T _d [°C]
25 a	CH ₃	(CH ₂) ₂ CF ₃	N(SO ₂ CF ₃) ₂	−58	376
25 b	(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₂ CF ₃	N(SO ₂ CF ₃) ₂	−67	395
25 c	(CH ₂) ₆ CH ₃	(CH ₂) ₂ CF ₃	N(SO ₂ CF ₃) ₂	−67	402
25 d	(CH ₂) ₉ CH ₃	(CH ₂) ₂ CF ₃	N(SO ₂ CF ₃) ₂	−68	400

	R	R ^F	Y	T _m [°C]	T _d [°C]
25 e	(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	N(SO ₂ CF ₃) ₂	69	394
25 f	(CH ₂) ₆ CH ₃	(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	N(SO ₂ CF ₃) ₂	55	396
25 g	(CH ₂) ₆ CH ₃	(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	N(SO ₂ CF ₃) ₂	53	396
25 h	CH ₃	(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	N(SO ₂ CF ₃) ₂	62	381
25 i	(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	N(SO ₂ CF ₃) ₂	53	396
25 j	(CH ₂) ₆ CH ₃	(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	N(SO ₂ CF ₃) ₂	22	405
25 k	(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	PF ₆	296	357
25 l	(CH ₂) ₆ CH ₃	(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	PF ₆	298	354
25 m	(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	PF ₆	289	361
25 n	(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	SO ₃ CF ₃	173	391



Schema 7.

Feststoffe, die durch IR- und NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert wurden. In den IR-Spektren sind die charakteristischen Absorptionsbanden der an Heterocyclen gebundenen *N*-Nitroimidogruppe bei 1280–1300 und



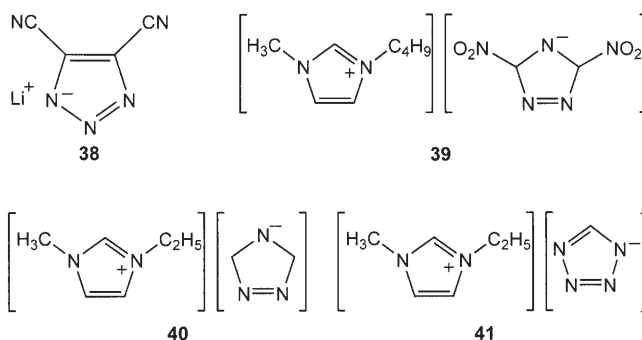
Schema 8.

1390–1415 cm⁻¹ zu erkennen, wohingegen Absorptionsbanden bei 1550–1620 cm⁻¹ für die Nitraminogruppe fehlen. Die Signale der Triazolprotonen sind in den ¹H-NMR-Spektren nicht äquivalent und gegenüber den Signalen des Ausgangssalzes zu niedrigerer Feldstärke verschoben, was auf eine Imidstruktur hinweist. Diese Schlussfolgerung wird auch durch die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten bestätigt. Thermische und physikalische Eigenschaften wurden nicht beschrieben.

2.5. 1,2,4-Triazolium-Azolate

Es besteht nach wie vor ein Bedarf an umweltverträglichen energetischen Salzen mit verminderter Einwirkung von Gefahr- und potenziellen Giftstoffen, die sich als sichere und leistungsfähige Treibstoffe sowie für andere technische An-

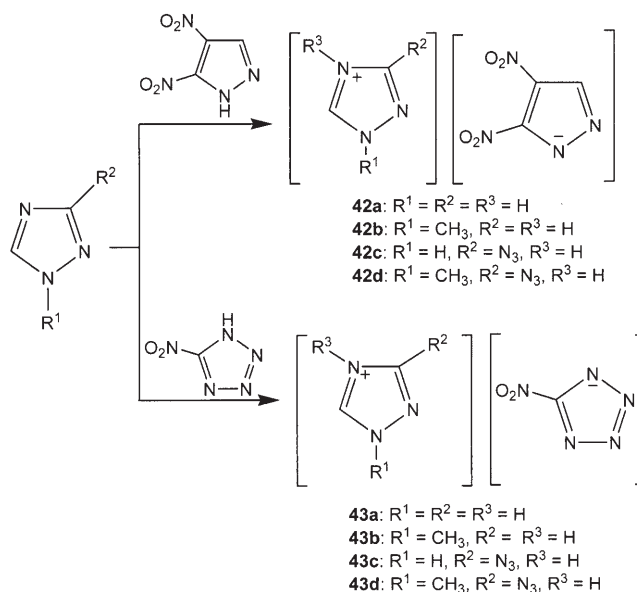
wendungen eignen. Bei der Suche nach solchen Verbindungen wurde Lithium-dicyantriazolat als guter Elektrolyt beschrieben (**38**).^[39] 1-Butyl-3-methylimidazolium-3,5-dinitro-1,2,4-triazolat (**39**; *T*_m = 32°C, *T*_d = 239°C) entstand bei der Metathese eines 1-Butyl-3-methylimidazoliumhalogenids mit



Kalium-3,5-dinitro-1,2,4-triazolat,^[40] wurde aber nicht energetisch charakterisiert. Die neuartigen ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methylimidazolium-1,2,4-triazolat (**40**; *T*_g = -76°C, *T*_d = 207°C, η = 60.2 cP bei 25°C) und -tetrazolat (**41**; *T*_g = -89°C, η = 42.5 cP bei 25°C) aus Azolium-Kationen und Azolat-Anionen wurden durch Umsetzung von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid mit Triazol bzw. Tetrazol hergestellt.^[41]

Da sowohl 4,5-Dinitroimidazol als auch 5-Nitrotetrazol starke NH-Säuren sind (p*K*_a = 0.8 für 5-Nitrotetrazol),^[42] ließen sich energetische Salze aus verschiedenen 1,2,4-Triazolium-Kationen mit 4,5-Dinitroimidazol oder 5-Nitrotetrazol als Anion herstellen.^[43] 4,5-Dinitroimidazol und 5-Nitrotetrazol reagierten mit verschiedenen 4-substituierten 1,2,4-Triazol-Derivaten unter Bildung energetischer Salze wie **42a–d** und **43a–d** (Schema 9).

Die 5-Nitrotetrazolate hatten niedrigere Schmelzpunkte als die entsprechenden 4,5-Dinitroimidazolate, ihre Zerset-



Schema 9.

zungstemperaturen lagen höher (Tabelle S4 der Hintergrundinformationen). Abgesehen von den unterschiedlichen Packungseffekten und den geringeren Gitterenergien bestehen bei den methylsubstituierten Verbindungen weniger Möglichkeiten zur Wasserstoffbrückenbildung, wodurch sich niedrigere Schmelzpunkte ergeben. Alle Verbindungen hatten Dichten über 1.45 g cm^{-3} . Ein Nitrosubstituent verbessert die Sauerstoffbilanz energetischer Salze, sodass letztlich höhere Verbrennungswärmen erzielt und Detonationsvorgänge möglich werden. Die Sauerstoffkoeffizienten α ^[44] der Salze liegen zwischen 0.18 und 0.33 und somit im Bereich bekannter energetischer Verbindungen.^[45] Unter allen Azoliumazolaten hatte 1-Methyl-3-azido-1,2,4-triazolium-5-nitrotetrazolat (**43d**) die höchste Bildungswärme.

3. Tetrazolderivate

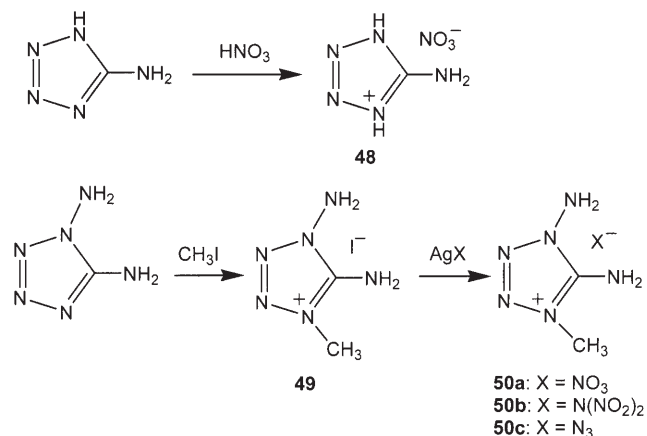
Tetrazole sind ungesättigte Fünfringheterocyclen mit vier Stickstoffatomen im Ring. Die Enthalpien energetischer chemischer Systeme werden durch die Molekülstruktur bestimmt: Von Imidazol ($\Delta H_f^\circ = +58.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) über 1,2,4-Triazol ($\Delta H_f^\circ = +109.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) hin zu Tetrazol ($\Delta H_f^\circ = +237.2 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[32] nimmt die Bildungswärme zu. Da zur Vermeidung von Umweltbelastungen und Gesundheitsgefährdungen sowie zur Verringerung erfassbarer Radarsignaturen bei Antriebs- und Explosivanwendungen als Verbrennungsprodukt möglichst molekularer Stickstoff entstehen soll, besteht ein hohes Interesse an Verbindungen, in deren Gerüst die Stickstoffatome direkt verknüpft sind. Wegen des hohen Stickstoffgehalts von Tetrazolderivaten wird ihr Anwendungspotenzial als energetische Stoffe erforscht.

3.1. Tetrazoliumsalze mit Aminosubstituenten

Aminotetrazole sind stickstoffreiche Verbindungen, die sich trotz ihrer hohen positiven Bildungsenthalpien^[46] durch gute thermische Stabilität auszeichnen.^[47] Somit zählen sie zu den aussichtsreichsten energetischen Materialien. Die Synthese von Tetrazoliumsalzen mit Aminosubstituenten am Ring gelang durch Umsetzung von 1-Amino-5-methyltetrazol

oder 2-Amino-5-methyltetrazol mit Iodmethan unter Bildung der Salze **44** bzw. **46**. Hieraus entstanden durch Metathese mit AgNO_3 oder AgClO_4 1-Amino-4,5-dimethyltetrazoliumnitrat (**45a**) bzw. -perchlorat (**45b**) sowie 2-Amino-4,5-dimethyltetrazoliumnitrat (**47a**) bzw. -perchlorat (**47b**) in hohen Ausbeuten (Schema 10).^[29,30] Zum Nachweis der Produkte zog man Elementaranalysen, IR-, Multikern-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie heran.

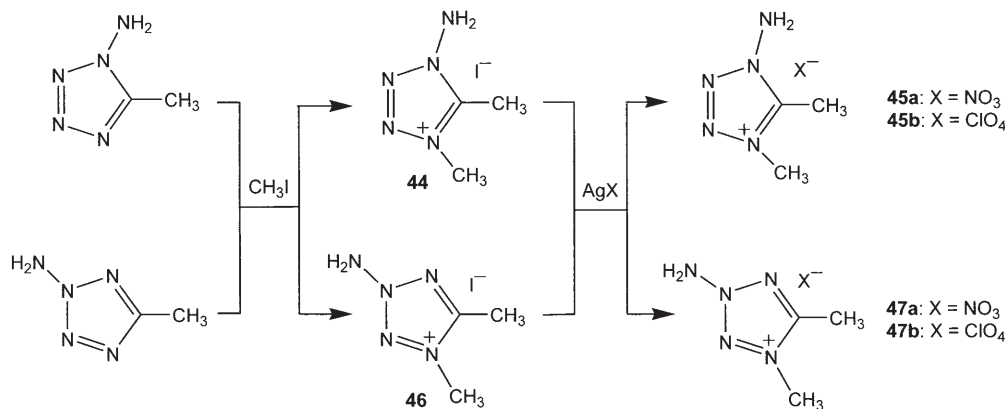
Die Synthese von 5-Aminotetrazoliumnitrat (**48**) in hoher Ausbeute durch Umsetzung von 5-Aminotetrazol mit Salpetersäure ist in der Literatur beschrieben (Schema 11).^[48] Zur Charakterisierung dienten IR-, Raman- und Multikern-



Schema 11.

NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ¹⁵N) sowie DSC. Messungen im Bombenkalorimeter, Empfindlichkeitsmessungen sowie Ab-initio-Rechnungen wurden ebenfalls durchgeführt. Aus der Gesamtheit an experimentellen und theoretischen Daten lässt sich vorhersagen, dass **48** ein leistungsfähiger Explosivstoff mit guter Sauerstoffbilanz und niedriger Empfindlichkeit sein sollte.

Vor kurzem erfolgte die Synthese von 1,5-Diamino-4-methyltetrazoliumiodid (**49**) über die Quaternisierung von 1,5-Diamino-1H-tetrazol mit Iodmethan in 86 % Ausbeute.^[49] Durch anschließende Metathese von **49** mit den entsprechenden Silbersalzen erhielt man 1,5-Diamino-4-methyltetrazolium-



Schema 10.

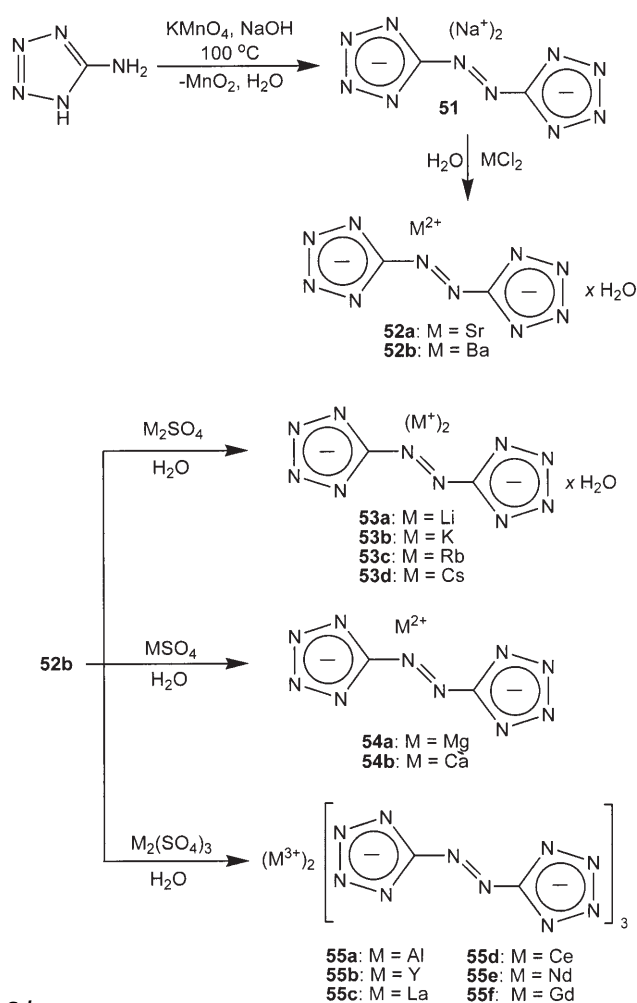
azoliumnitrat (**50a**), -dinitramid (**50b**) und -azid (**50c**) in guten Ausbeuten. Die meisten dieser Salze waren thermisch stabil. Da **50b** schon unterhalb 100 °C schmilzt, ist es als energetische ionische Flüssigkeit einzustufen. Die experimentelle Bestimmung der Verbrennungsenthalpien (ΔH°) in einem Sauerstoffbombenkalorimeter ergab Werte von -2456 cal g^{-1} für **50a**, -2135 cal g^{-1} für **50b** sowie -3594 cal g^{-1} für **50c**. Die Detonationsgeschwindigkeiten (D) und Detonationsdrücke (P) wurden anhand empirischer Gleichungen nach Kamlet und Jacob berechnet (**50a**: $D = 7682 \text{ ms}^{-1}$ und $P = 23.4 \text{ GPa}$; **50b**: $D = 8827 \text{ ms}^{-1}$ und $P = 33.66 \text{ GPa}$; **50c**: $D = 7405 \text{ ms}^{-1}$ und $P = 20.8 \text{ GPa}$).

Die Charakterisierung dieser Salze erfolgte durch IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalysen und Röntgenstrukturanalysen. Bei einer Sicherheitsprüfung wurden geringe Stoßempfindlichkeiten festgestellt. Die Verbindungen **45a,b** und **47a** fallen ebenfalls in die Klasse der ionischen Flüssigkeiten. Dichten und thermochemische Eigenschaften der substituierten Amino-, Aminomethyl- und Polymethyltetrazoliumsalze sind in Tabelle S5 der Hintergrundinformationen zusammengefasst. Alle neuen Salze außer dem Azid sind gemäß DSC/TGA bis 170 °C und darüber thermisch stabil und weisen positive Bildungswärmen auf, doch die Werte für die Perchlorate **45b** und **47b**, das Dinitramid **50b** und das Azid **50c** liegen höher. Die Dichten von 1-Amino-4,5-dimethyltetrazoliumperchlorat (**45b**) und 1-Methyl-4,5-diaminotetrazoliumdinitramid (**50b**) sind deutlich höher als die der anderen Salze.

3.2. 5,5'-Azotetrazolate

In den 1890er Jahren stellte Thiele erstmals Natrium-5,5'-azotetrazolat (**51**) durch Oxidation von 5-Aminotetrazol mit Kaliumpermanganat her.^[50] Bei der Umsetzung von Strontium- oder Bariumchlorid mit einer wässrigen Lösung von **51** entstanden die nicht wasserlöslichen Salze Strontium- (**52a**) bzw. Barium-5,5'-azotetrazolat (**52b**).^[51] Barium-5,5'-azotetrazolat (**52b**) wurde mit verschiedenen Metallsulfaten zu den entsprechenden 5,5'-Azotetrazolaten **53a-d**, **54a,b** und **55a-f** umgesetzt (Schema 12). Diese Metallsalze enthalten oft Kristallwasser, das sie bei der Lagerung abgeben.^[51] Der Wasserverlust erhöht die Stoß- und Reibempfindlichkeit drastisch.

Die Charakterisierung der Salze erfolgte durch IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie, und ihre thermischen Eigenschaften wurden mit DSC und TGA untersucht. Röntgenkristallstruktur-Untersuchungen an Pentahydrat **51**, Pentahydrat **52b**, Hexahydrat **53a**, Dihydrat **53c**, Octahydrat **54b**, Docosahydrat **55b** sowie Hydrat **55f** zeigten, dass sich die Wassermoleküle entweder in der Koordinationssphäre des Kations befinden oder über Wasserstoffbrücken gebunden vorliegen. Das Azotetrazolation wird von den „härteren“ Calcium- oder Yttrium-Kationen nicht koordiniert; daher zersetzten sich diese sauren Salze in Wasser unter Stickstoffentwicklung zu Tetrazolhydrazin. Die aus dem Natriumsalz mit HBF_4 synthetisierte freie 5,5'-Azotetrazolsäure zerfiel innerhalb von Sekunden bei Raumtemperatur, war jedoch bei -30°C lagerfähig.

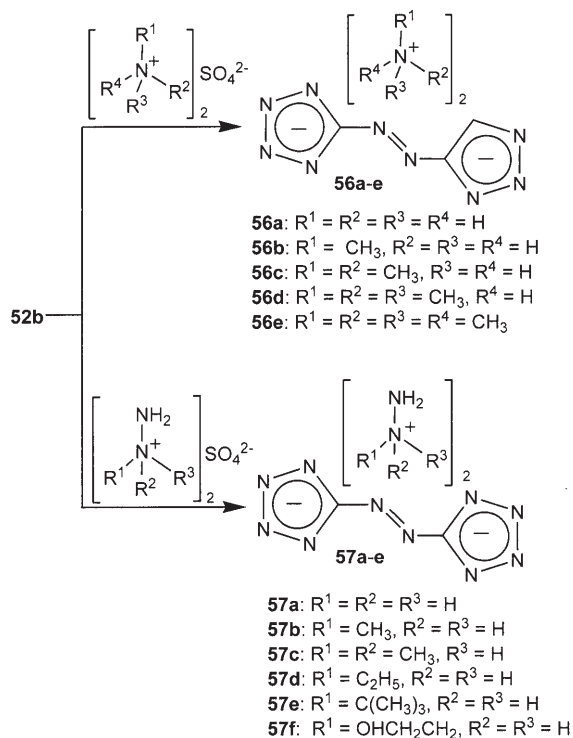


Schema 12.

Bei den 5,5'-Azotetrazolat-Salzen von protonierten Stickstoffbasen (z. B. Ammonium, Guanidinium und Triaminoguanidinium) handelt es sich um einzigartige Gas entwickelnde Stoffe, bei deren Verbrennung wenig Rauch und Rückstand entstehen. Zu ihren möglichen Anwendungsgebieten zählen Gasgeneratoren und Explosivstoffe.^[52] Salze des 5,5'-Azotetrazolat-Dianions mit verschiedenen methylierten Ammonium- (**56a-e**) und Hydraziniumionen (**57a-d, f**) wurden durch Umsetzung von Barium-5,5'-azotetrazolat (**52b**) mit den entsprechenden Ammonium- und Hydraziniumsulfaten hergestellt.^[52,53] Die Synthese von *N,N,N*-Trimethylhydrazinium-5,5'-azotetrazolat (**57e**) gelang durch Metathese von Trimethylhydraziniumiodid und Silber-5,5'-azotetrazolat (Schema 13).

In der Literatur sind weiterhin die 5,5'-Azotetrazolate **57g-n** von Kationen organischer Stickstoffbasen beschrieben.^[53b,54a] Die Charakterisierung dieser Salze erfolgte durch IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalysen; außerdem wurden die Kristallstrukturen von **56a**, **56c**, **56e**, **57a**, **57e**, **57j** und **57l** bestimmt.

Die Salze waren unempfindlich gegen Stoß, Reibung oder elektrische Entladungen um 20 kV. Weder im Fallhammertest (mit einem 5 kg Hammer aus 50 cm Höhe) noch bei kräftigem Zermahlen in einem Mörser erfolgte eine Detonation. Keines



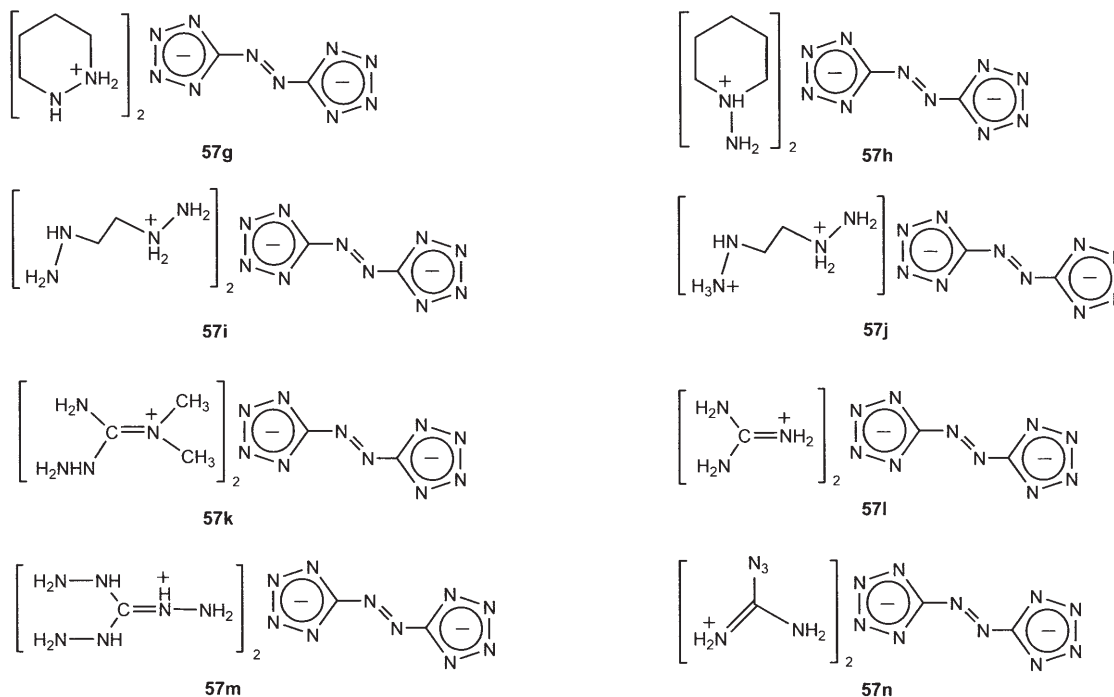
Schema 13.

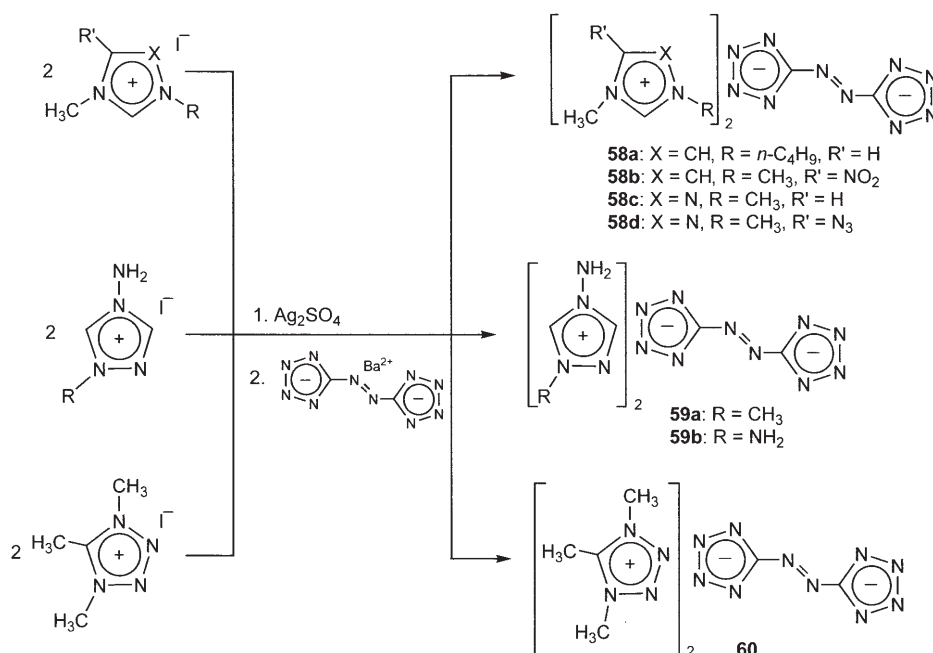
dieser Salze schmilzt, vielmehr zersetzen sie sich beim Erreichen einer bestimmten Temperatur unter heftiger Gasentwicklung. Oberhalb des Zersetzungspunkts kam es bei raschem Erhitzen zur Explosion, insbesondere dann, wenn die Verbindung vor dem Erhitzen gepresst worden war; als Hauptprodukt entstand molekularer Stickstoff. Bei Salzen mit NH^+ -Funktionen nahmen die Zersetzungstemperaturen

mit zunehmender Zahl an Methylgruppen ab. Aus den Hydraziniumsalzen wurden auch große Mengen an Wasserstoff freigesetzt, die mit zunehmender Methylsubstitution geringer wurden. Ammoniumverbindungen (**56a-c**) bildeten nur geringe Mengen an Wasserstoff, und bei **56d,e** wurde überhaupt kein Wasserstoff nachgewiesen.^[53b] Für alle Salze wurde die Bildung von Methan festgestellt.

Als Bildungswärmen für Hydrazinium-,^[53a] Guanidinium-^[54b] und Ammonium-5,5'-azotetrazolat^[54a] ergaben sich $\Delta H_f^\circ = +858, +410$ bzw. $+443 \text{ kJ mol}^{-1}$. Zum Vergleich dieser Eigenschaften mit Werten für Azotetrazolate heterocyclischer Kationen wurden Imidazolium-, Triazolium- und Tetrazoliumderivate synthetisiert und charakterisiert (Schema 14).^[55] Während die meisten Azotetrazolate Schmelzpunkte über 160°C aufweisen, war Bis(1-butyl-3-methylimidazolium)-5,5'-azotetrazolat (**58a**) überraschenderweise bei 25°C flüssig (Schmelzpunkt 3°C , ähnlich wie das analoge 3,5-Dinitrotetrazolat).^[40a] Aufgrund ihrer Dichte (1.26 g cm^{-3}) kann diese ionische Flüssigkeit kaum als energetisch bezeichnet werden. Hierin unterscheidet sie sich von Bis(1,3-dimethyl-4-nitroimidazolium)-5,5'-azotetrazolat (**58b**), dessen positive Bildungswärme größer ist als diejenige von Bis(triaminoguanidinium)-5,5'-azotetrazolat (**57m**).

Zwar weisen die quaternisierten Salze von 4-Amino-1,2,4-triazol – Bis(1-methyl-4-amino-1,2,4-triazolium)- (**59a**) und Bis(1,4-diamino-1,2,4-triazolium)-5,5'-azotetrazolat (**59b**) – einen niedrigeren Stickstoffgehalt auf als das Bis(triaminoguanidinium)derivat **57m**, ihre Bildungswärmen ($+1580$ bzw. $+1705 \text{ kJ mol}^{-1}$) und Dichten (ca. $1.57\text{--}1.59 \text{ g cm}^{-3}$) sind jedoch viel größer. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, dass **59a** in einer Schichtstruktur mit Wasserstoffbrücken vorliegt (Schichtabstand 3.04 \AA). Es mag überraschen, dass Bis(1,2,5-trimethyltetrazolium)-5,5'-azotetrazolat (**60**) eine geringere Dichte und eine deutlich niedrigere positive Bildungswärme aufweist.



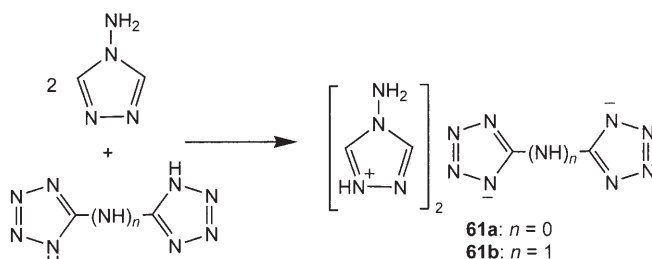


Schema 14.

Im Unterschied zu den Metallazotetrazolaten^[51] lag lediglich **60** in solvatisierter Form vor. Beim Schmelzen zersetzen sich die Verbindungen **58b–60** explosionsartig, und **59a** zersetzte sich bei 200 °C im Mikrowellenofen explosionsartig unter Bildung von Ruß. Mit Ausnahme von **59b**, das spontan Stickstoffgas entwickelte, waren die meisten Salze bei Raumtemperatur aber mindestens zwei Monate stabil.

3.3. Energetische Salze von Bistetrazolaten

Die meisten Beschreibungen von 5,5'-Bistetrazolat-^[56] und Aminobis(5-tetrazolat)-Salzen^[57] finden sich in der Patentliteratur. Zur Herstellung von 5,5'-Tetrazolat-Salzen, die als wenig giftige und leicht handhabbare Gas entwickelnde Stoffe für Airbags und hochmolekulare Schaumstoffe geeignet sind, wurden verschiedene Verfahren entwickelt. In siedendem Methanol wurde 4-Amino-1,2,4-triazol mit Bis(triazol) oder Iminobis(5-tetrazol) leicht zu Bis(4-aminotriazolium)-5,5'-bistetrazolat (**61a**) bzw. -iminobis(5-tetrazolat) (**61b**) quaternisiert (Schema 15).^[55] Die Dichten dieser beiden Salze liegen im gleichen Bereich wie die der Azotetrazolate, und während die Bildungswärme von **61a** etwas



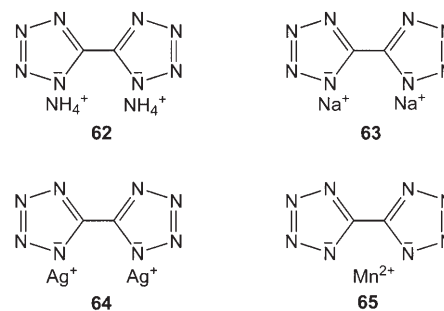
Schema 15.

geringer war, ergaben sich für **60** und **61b** deutlich niedrigere Werte.

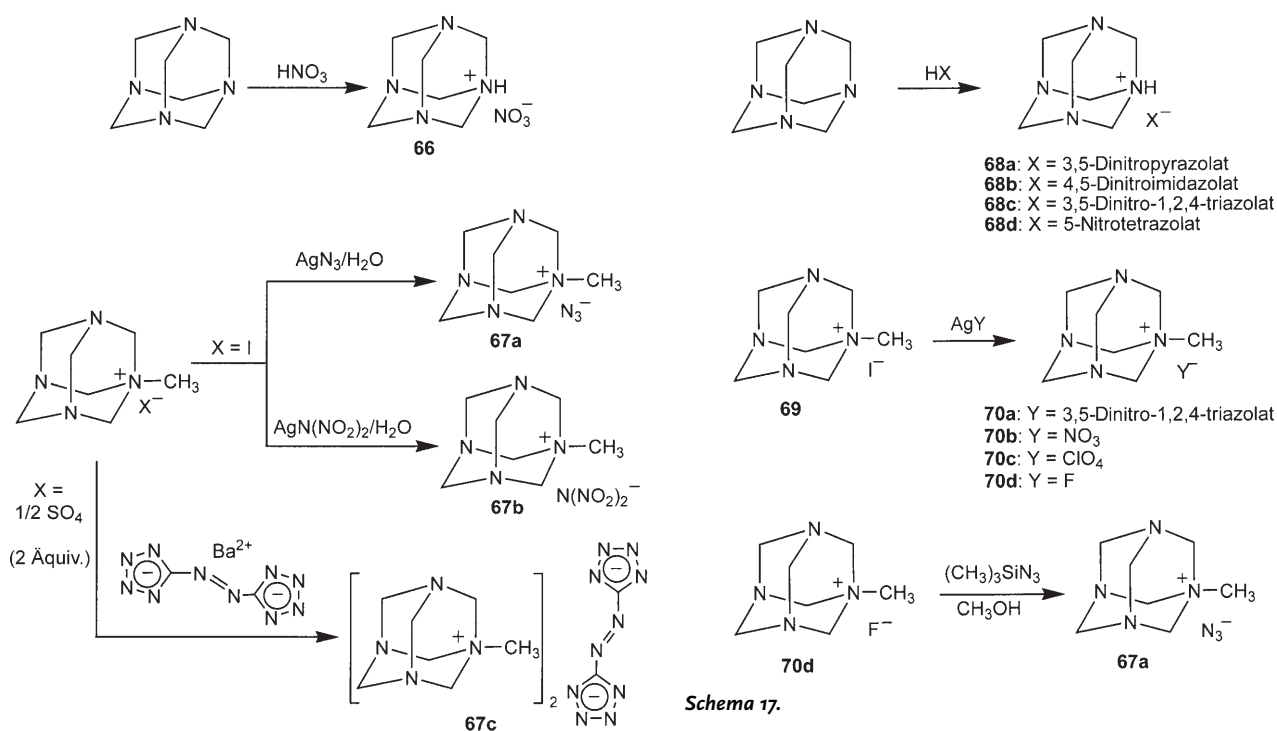
Diammonium- (**62**), Dinatrium- (**63**), Disilber- (**64**) und Mangan(II)-5,5'-bistetrazolat (**65**) sind ebenfalls bekannt.^[56] Auch Bis(tetrazolyl)amin-Kupfer-Komplexe wurden untersucht; einige dieser Verbindungen sind als Zusätze in der Pyrotechnik und in Treibstoffen auf Ammoniumperchlorat-Basis interessant.^[56c]

4. Urotropiniumsalze

An Materialien mit hoher Energiedichte (HEDM), die lediglich C-, H-, N- und O-Atome enthalten, besteht ein starkes Interesse. Die stickstoffreiche Käfigverbindung Urotropin bil-



det mit energetischen Anionen entsprechende Urotropiniumsalze. Salze dieses Kations sind seit den 1950er Jahren bekannt,^[58] und seither wurden verschiedene derartige Verbindungen synthetisiert.^[59] Urotropiniumnitrat (**66**; farblose Kristalle, $T_m = 157\text{--}161\text{ °C}$ (Zers.), $\rho = 1.47\text{ g cm}^{-3}$ (röntgenographisch ermittelt)) wurde durch Umsetzung von Urotropin mit Salpetersäure hergestellt. *N*-Methylurotropiniumazid (**67a**; weißer Feststoff, $T_m = 165\text{--}170\text{ °C}$ (Zers.), $\rho = 1.4\text{ g cm}^{-3}$), *N*-Methylurotropinium-dinitramid (**67b**; weißer Feststoff, $T_m = 121\text{--}124\text{ °C}$ (Zers.), $\rho = 1.46\text{ g cm}^{-3}$) sowie *N*-Methylurotropinium-azotetrazolat (**67c**; gelbe Kristalle, $T_m = 181\text{--}184\text{ °C}$ (Zers.), $\rho = 1.46\text{ g cm}^{-3}$) wurden entweder aus den entsprechenden Iodiden oder aus den Sulfaten hergestellt (Schema 16). Aufgrund der hohen Empfindlichkeit und Explosionsneigung von wasserfreiem Silberazid wurde ein alternativer Reaktionsweg für **67a** über Natriumazid und Umsetzung mit *N,N*-Dimethylurotropiniumdiodid beschrieben.^[59] Alle Salze waren leicht handhabbar, luft- und lichtunempfindlich sowie löslich in polaren organischen Lösungsmitteln. Ihre Charakterisierung erfolgte durch analyti-



Schema 16.

sche Methoden, IR-, Raman-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und ¹⁴N-NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenbeugungsverfahren. Eine Kristallstrukturanalyse von **66** (monoklin, Raumgruppe *P*_{2₁/c) zeigte ein über Wasserstoffbrücken an ein planares Nitration gebundenes Urotropiniumion. In den Strukturen von **67a–c** ist eine kontaktfreie Trennung von Anionen und Kationen ersichtlich. Das Azidion in **67a** (monoklin, Raumgruppe *P*_{2₁/m) ist linear, das Dinitramidion in **67b** (monoklin, Raumgruppe *P*_{2₁) unsymmetrisch und das Azotetrazolation in **67c** (monoklin, Raumgruppe *C*_{2/m}) planar.}}}

Die Synthese von Urotropinium- und *N*-Methylurotropiniumsalzen wurde auf weitere energetische organische und anorganische Anionen ausgedehnt.^[60] Hierbei reagierte Urotropin in Methanollösung mit 3,5-Dinitropyrazol, 4,5-Dinitroimidazol, 3,5-Dinitro-1,2,4-triazol und 5-Nitrotetrazol glatt unter Bildung der Urotropiniumsalze **68a–d**. Bei der Umsetzung von 3,5-Dinitro-1,2,4-triazol, Salpeter-, Perchlor- oder Fluorwasserstoffsäure mit *N*-Methylurotropiniumiodid entstanden *N*-Methylurotropinium-3,5-dinitro-1,2,4-triazolat (**70a**), -nitrat (**70b**), -perchlorat (**70c**) bzw. -fluorid (**70d**). Die Herstellung von *N*-Methylurotropiniumazid (**67a**) gelang auch durch Umsetzung von **70d** mit (CH₃)₃SiN₃ (Schema 17).^[60]

Die meisten dieser Salze zeichneten sich durch hohe positive Bildungswärmen aus, die bei Salzen mit organischen Anionen (**68a–d**, **69a**) größer waren als bei solchen mit anorganischen Anionen (**70b–d**, **67a**; Tabelle S7 der Hintergrundinformationen). Einkristalle von **70b** wurden überdies röntgenstrukturanalytisch untersucht.

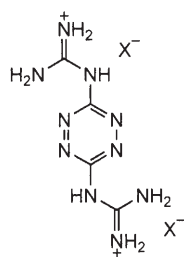
Schema 17.

5. Salze auf Tetrazinbasis

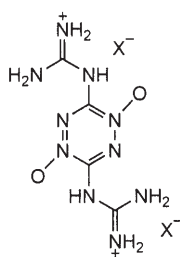
An Untersuchungen der Reaktivität und Eigenschaften verschiedener Tetrazinderivate besteht großes Interesse. Das 1,2,4,5-Tetrazin-System ist elektroaktiv und zeichnet sich durch eine hohe Elektronenaffinität aus. Tetrazine verfügen mit ihren hohen positiven Bildungswärmen und hohen Kristalldichten über Eigenschaften, die bei Anwendungen als energetische Materialien wichtig sind. Außerdem scheinen sie gegen Reibung, Stoß und elektrostatische Entladung unempfindlich zu sein.

Die Synthesen und Eigenschaften verschiedener ionischer Explosivstoffe und energetischer Materialien **71–76** mit 1,2,4,5-Tetrazin-Einheiten sind beschrieben worden.^[61] Die Salze **71a,b**, **72a,b** und **75a,b** wurden durch Umsetzung von Salpetersäure oder Perchlorsäure mit 3,6-Diguanidino-1,2,4,5-tetrazin, 3,6-Diguanidino-1,2,4,5-tetrazin-1,4-di-*N*-oxid bzw. 3,6-Dihydrazino-1,2,4,5-tetrazin synthetisiert, während die Herstellung von **75c** durch Umsetzung von HN(NO₂)₂ mit 3,6-Dihydrazino-1,2,4,5-tetrazin gelang. Zur Synthese von **73** und **74** diente die Umsetzung des Dinatriumsalzes von 3,6-Bis(nitroguanyl)tetrazin mit AgNO₃ bzw. Triaminoguanidiniumchlorid.

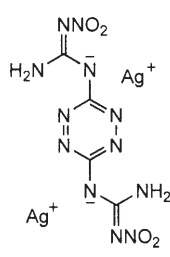
Für **71a, b** wurde durch Einzelschussversuche die Detonationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Dichte bestimmt (Poly-Rho-Test). Bei Formulierung von **71a** mit 5 Gew.-% des Bindemittels Kel-F 800 lag die maximale Kugelchendichte bei 1.79 g cm⁻³; bei dieser Dichte wurde eine Detonationsgeschwindigkeit von 8.07 km s⁻¹ gemessen. Das Dinitrat **71b** wurde mit 3 Gew.-% des Bindemittels Estane und 3 Gew.-% Nitrohärter formuliert. Bei einer maximalen Kugelchendichte von 1.60 g cm⁻³ betrug die Detonationsgeschwindigkeit 7.31 km s⁻¹. In der DSC-Analyse stellte sich **72b** als weniger thermisch stabil heraus als **72a**, das wiederum



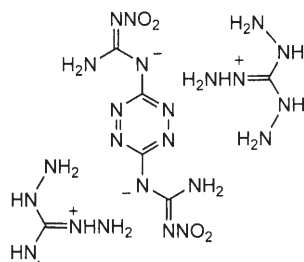
71a: X = ClO₄
71b: X = NO₃



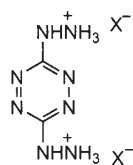
72a: X = ClO₄
72b: X = NO₃



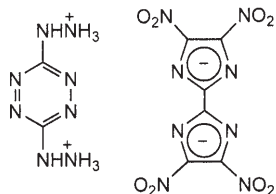
73



74



75a: X = ClO₄
75b: X = NO₃
75c: X = N(NO₂)₂

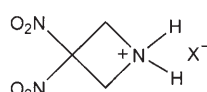


76

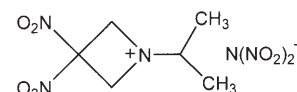
weniger beständig als **71a** war.^[61a] Für die Kristalldichte von **74** wurde ein Wert von 1.61 g cm⁻³ angegeben, und seine Bildungswärme betrug (300 ± 2) kcal mol⁻¹.^[61c] Die Dichten von **75a–c** und **76** liegen zwischen 1.80 und 1.96 g cm⁻³.^[61b] Beim Erhitzen dieser Salze von 40 auf 500 °C mit einer Heizgeschwindigkeit von 20 K min⁻¹ lieferten **75a–c** keinen Rückstand, während bei **76** ein orangefarbenes Pulver zurückblieb. In DSC-Untersuchungen lagen die am stärksten ausgeprägten Exothermen von **75a** und **75c** bei 152 bzw. 164 °C. Das Salz **75b** ergab eine Exotherme bei 190 °C, und für **76** wurde die höchste Exotherme beobachtet (220 °C).^[61b] Allen Salzen auf Tetrazinbasis sind interessante Explosionsleistungen und außerordentliche Verbrennungseigenschaften gemeinsam.^[61]

6. Azetidiniumsalze

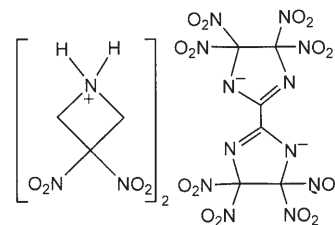
Einige Azetidin-Sprengstoffe wie 1,3,3-Trinitroazetidin^[62] zeigen aufgrund ihres stark gespannten Vierrings ein hervorragendes Leistungsvermögen. Aufgrund der Basenstärke von 3,3-Dinitroazetidin (pK_b = 6.5)^[63] gelang die Herstellung der energetischen 3,3-Dinitroazetidinium-Salze **77–79** als Feststoffe mit hoher Sauerstoffbilanz. Diese Salze wurden in 82–95 % Ausbeute synthetisiert, entweder durch Mischen der



77a: X = Nitrat
77b: X = 2,4-Dinitroimidazol
77c: X = Dinitramid
77d: X = 5-Nitro-1,2,4-triazol-3-onat
77e: X = 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolat



78



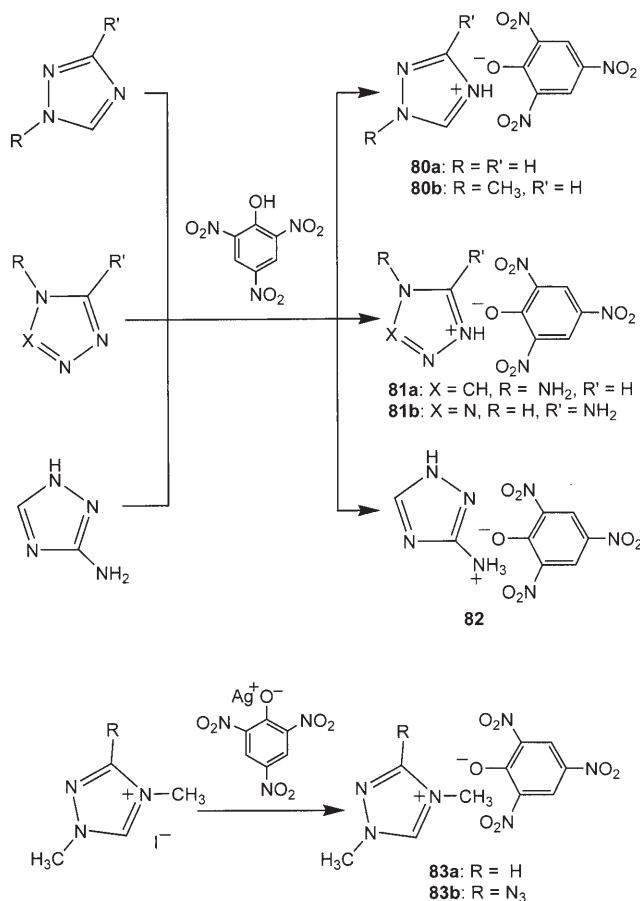
79

freien Base 3,3'-Dinitroazetidin mit der entsprechenden Säure oder durch Metathese von 3,3-Dinitroazetidinium-trifluormethansulfonat^[63] mit dem Ammoniumsalz der Säure. Ihre Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalysen, IR- und ¹³C-NMR-Spektren. Die Dichten und thermischen Eigenschaften sind in Tabelle S8 der Hintergrundinformationen aufgeführt. Für alle Salze wurden Wärme- und Empfindlichkeitstests mit kleinen Substanzmengen durchgeführt.^[64]

3,3-Dinitroazetidinium-dinitramid (**77c**; orthorhombisch, Raumgruppe *C_{mc}2₁*) und 1-Isopropyl-3,3-dinitroazetidinium-dinitramid (**78**; orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*) wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.^[65] Verbindung **78** entstand bei dem Versuch, 3,3-Dinitroazetidiniumnitrat (**77a**) aus Aceton zu kristallisieren. Die Röntgenstrukturdaten belegen, dass die Dinitramidionen in **77c** und **78** deutlich abweichende Konformationen mit unterschiedlichen Beugungs-, Verdrillungs- und Torsionswinkeln einnehmen. Als Grund hierfür kommen die verschiedenen Symmetrien für dieses Ion in den beiden Strukturen sowie das Fehlen von Wasserstoffbrücken in **78** in Betracht.^[65] Die Wasserabspaltung aus **77a** mit Essigsäureanhydrid eröffnete einen weiteren Syntheseweg zu 1,3,3-Trinitroazetidin.^[64] ¹⁵N-Isotopomere von **77a** wurden ebenfalls synthetisiert und charakterisiert.^[66]

7. Pikrate

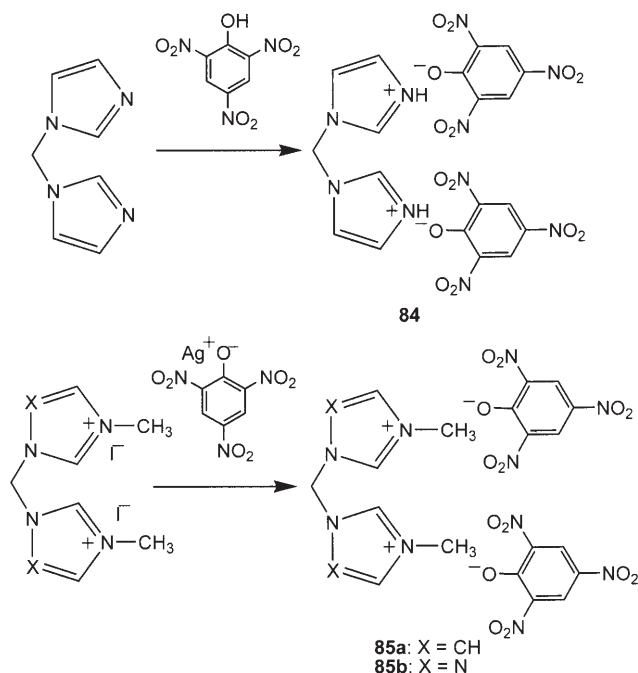
Wasserfreie Pikrinsäure ist instabil, und ihre Stoß- und Reibempfindlichkeit ist höher als diejenige von Trinitrotoluol. Dennoch sind in der Literatur zahlreiche Pikrinsäuresalze mit organischen und anorganischen Kationen beschrieben.^[7] Das Pikration bildete mit stickstoffreichen Azoliumkationen energetische Salze mit hohen positiven Bildungswärmen. Ausgehend von Pikrinsäure wurden energetische Mono- und Dipikrate hergestellt.^[67] In Schema 18 sind die Synthesen der Azoliumpikrate **80–83** dargestellt, Schema 19 zeigt die Synthesen der energetischen (Bisazolium)dipikrate **84** und **85a,b**.^[67]



Schema 18.

Triazolium- und substituierte Triazoliumpicrate wurden zunächst durch direkte Umsetzung des Triazols mit Pikrinsäure in Methanol oder durch Quaternisierung mit Methyljodid und anschließende Einwirkung von Silberpicrat hergestellt (Schema 18). Überbrücktes Bis(imidazolyl)- oder Bis(tetrazolyl)methan wurden direkt mit Pikrinsäure umgesetzt oder zunächst quaternisiert und anschließend durch Metathese in die gewünschten Dipikrate überführt (Schema 19).

Alle Salze wurden gut charakterisiert, und für **81a** und **81b** wurden Röntgenkristallstrukturanalysen erhalten. Ihre physikalischen Kenndaten und thermochemischen Eigenschaften sind in Tabelle S9 der Hintergrundinformationen mit Werten für andere energetische Materialien verglichen. Die meisten Pikrate sind thermisch stabil und haben relativ hohe Dichten sowie gute Sauerstoffbilanzen. Die Pikrate überbrückter Azoliumionen sind thermisch beständiger als die Salze analoger Monokationen. Im Allgemeinen übertrafen diese Pikrate die entsprechenden Nitrate an thermischer Stabilität, sie waren jedoch weniger beständig als die Perchlorate. Das Azidoderivat (**83b**) zeigte zwar erwartungsgemäß die höchste Bildungsenthalpie, jedoch auch eine der niedrigsten thermischen Stabilitäten dieser Pikrate (Zersetzungstemperatur 176 °C). 5-Aminotetrazoliumpicrat (**81b**) hat die höchste Dichte (1.85 g cm⁻³ (röntgenographisch bestimmt, zwischen Pikrinsäure (1.77 cm g⁻³) und HMX (1.90 g cm⁻³)). Bei **81a** erfolgte die Protonierung an einem der



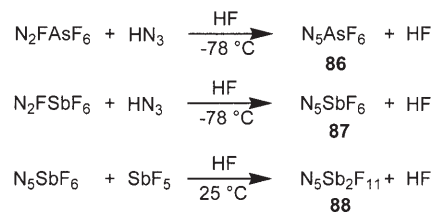
Schema 19.

Stickstoffatome des Rings und nicht an der N-gebundenen Aminogruppe. Im Unterschied dazu wurde jedoch bei der Reaktion von Pikrinsäure mit dem C-Aminotriazol das hoch schmelzende Ammoniumsalz **82** gebildet.

8. Salze von Polystickstoffspezies

Polystickstoffverbindungen sind von großem Interesse als energetische Materialien für Antriebs- und Explosiv-anwendungen.^[68] Obwohl zahlreiche theoretische Untersuchungen andeuteten, dass bestimmte Polystickstoffverbindungen stabil sein sollten, sind in der Literatur nur wenige, erfolglose experimentelle Studien zu finden. Die beiden einfachsten Polystickstoffspezies, N₂⁻ und N₃⁻, sind zwar hinreichend bekannt, einige andere, etwa N₄⁺, N₃⁺ und N₄⁺, wurden jedoch nur in der Gasphase oder in einer Matrix beobachtet. Theoretisch sollten auch Polystickstoffspezies wie N₄, N₈, N(N₃)₂⁻, N(N₃)₃ und N(N₄)₄⁺ schwingungsstabil sein, die wichtigste Entdeckung der vergangenen Jahren war aber das Kation N₅⁺.

Die Synthese von N₅⁺AsF₆⁻ (**86**) gelang durch Umsetzung von N₂F⁺AsF₆⁻ und HN₃ in Gegenwart von HF (Schema 20).^[69] Bei dieser Reaktion wurde HN₃ in geringem

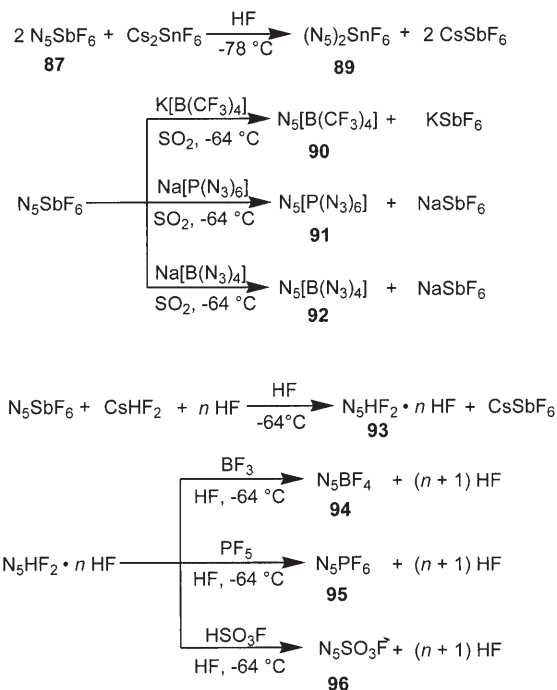


Schema 20.

Überschuss eingesetzt, um einen vollständigen Umsatz von $N_2F^+AsF_6^-$ zu gewährleisten; als einziges Nebenprodukt entstand protoniertes HN_3 (weniger als 20%). Der weiße Feststoff **86** war in wasserfreiem HF wenig löslich und bei 22 °C kaum stabil. Bei -78 °C war die Verbindung jedoch mehrere Wochen lagerfähig. Mit Wasser zersetzte sich **86** explosionsartig. Die hohe Energiedichte von N_5^+ wurde durch Rechnungen mit der G2-Methode bestätigt, wobei die Bildungsenthalpien für freies N_5^+ in der Gasphase $\Delta H_f^\circ = 1478 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta H_f^{298} = 1469 \text{ kJ mol}^{-1}$ betragen.

Nach einem ähnlichen Verfahren wurde auch das stabile Salz $N_5^+SbF_6^-$ (**87**) synthetisiert und charakterisiert.^[70] Die Umsetzung von N_3SbF_6 mit einem Äquivalent SbF_5 in wasserfreiem HF bei Raumtemperatur führte zu dem Salz $N_5^+Sb_2F_{11}^-$ (**88**, Schema 20). Die farblosen hygroskopischen Feststoffe **87** und **88** sind bei Raumtemperatur stabil und in HF löslich. DSC-Messungen zufolge beginnt die Zersetzung bei 70 °C. Die Strukturbestimmung von **88** erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen.

Im Anschluss daran wurden zahlreiche Verbindungen mit dem Kation N_5^+ in wasserfreiem HF synthetisiert (Schema 21).^[71] Die Salze **89** und **90** sind reibempfindliche



Schema 21.

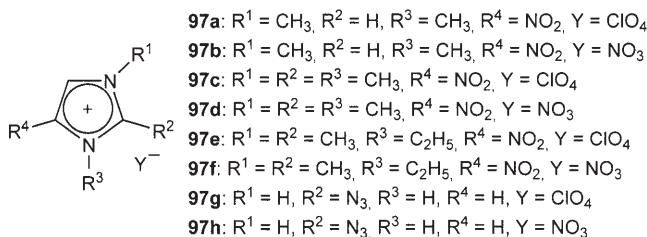
weiße Feststoffe. Die Verbindungen **91** und **92** sind extrem stoßempfindlich und explodieren beim Erwärmen auf Raumtemperatur. Bei **93** handelt es sich um eine klare, farblose Flüssigkeit, die eine nützliche Zwischenstufe in der Synthese von N_5^+ -Salzen darstellt. Die Salze **94**, **95** und **96** sind nur wenig stabile weiße Feststoffe, deren Charakterisierung durch Schwingungs- (IR-, Raman-) und NMR-Spektroskopie erfolgte.

Für die Dikationen N_6^{2+} und N_4^{2+} sowie deren N_{10}^- und N_{12} -Azidoderivate wurden theoretische Untersuchungen

durchgeführt,^[72] und die Bildungsenthalpien von N_3 , N_3^- , N_5^+ und N_5^- in der Gasphase wurden mithilfe von Ab-initio-Molekülorbitaltheorie berechnet. Hierbei ergab sich, dass die Salze $N_5^+N_3^-$ und $N_5^+N_5^-$ instabil sein und sich spontan zu N_3^+ und N_2 zersetzen sollten.^[73]

9. Imidazoliumsalze

Imidazoliumsalze mit fluorhaltigen Anionen spielen als ionische Flüssigkeiten eine führende Rolle.^[74] In Verbindung mit Nitrat oder Perchlorat entstanden aus nitro- und azido-substituierten Imidazolen jedoch auch die energetischen Feststoffe **97a–h** in hervorragenden Ausbeuten.^[30] Die Her-



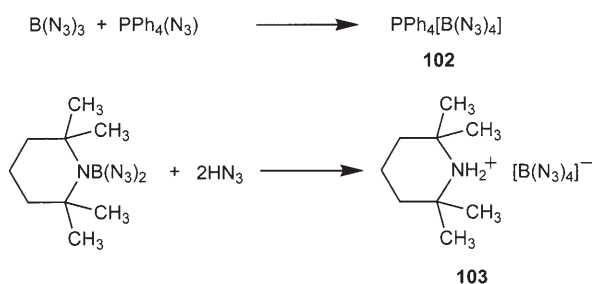
stellung der Salze **97a–f** gelang durch Metathese der entsprechenden Iodide mit $AgClO_4$ oder $AgNO_3$, während **97g,h** durch Umsetzung von 2-Azidoimidazol mit $HClO_4$ bzw. HNO_3 erhalten wurden. Bei diesen Verbindungen handelt es sich jeweils um gut charakterisierte Feststoffe. Im Allgemeinen haben die Nitrate niedrigere Schmelzpunkte und thermische Stabilitäten als die entsprechenden Perchlorate. Energetische Salze wie Imidazoliumtriazolat oder -tetrazolat und Tetrazoliumimidazol sind in Abschnitt 2.5 beschrieben.

10. Verschiedenes

In den Kristallstrukturen von Hydraziniumdinitramid, $(NH_2NH_3)^+[N(NO_2)_2]^-$, (**98**) und Hydroxylammoniumdinitramid, $(NH_3OH)^+[N(NO_2)_2]^-$, (**99**) treten Wasserstoffbrücken zwischen Anionen und Kationen auf.^[75] Außerdem sind in **99** sowohl neutrale als auch zwitterionische Hydroxylamin-Komponenten an den Wasserstoffbrücken beteiligt. Als exaktere Formel für **99** wurde daher $[NH_3^+OH]_2[N_3O_4^-]_2 \cdot (NH_2OH) \cdot [NH_3^+O^-]$ postuliert, wonach das Hydroxylamin in drei Formen vorliegt: protoniert, neutral und als Zwitterion.

Die Umsetzung von *tert*-Butylhydrazin mit HN_3 führte zu *tert*-Butylhydraziniumazid, $[(CH_3)_3CNH_2NH_2]^+(N_3)^-$, (**100**), und *N,N,N*-Trimethylhydraziniumazid, $[NH_2N(CH_3)_3]^+(N_3)^-$, (**101**) wurde durch Umsetzung von Silberazid mit *N,N,N*-Trimethylhydraziniumiodid erhalten.^[76] Beide Salze wurden durch Röntgenstrukturanalyse sowie IR-, Raman- und Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Verbindung **100** ist im Unterschied zu **101** stark hygroskopisch.

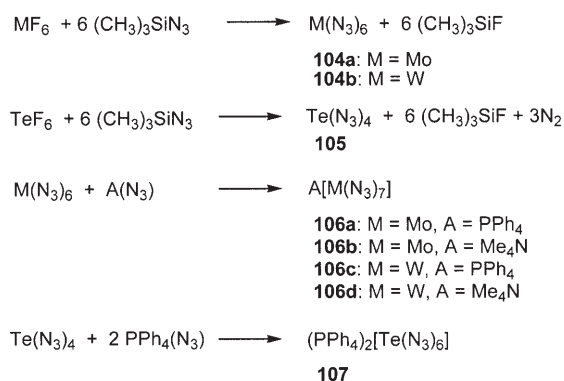
Energereiche Tetraazidoborate wurden ebenfalls beschrieben (Schema 22).^[77,78] Tetraphenylphosphonium-tetraazidoborat (**102**) wurde ausgehend von $B(N_3)_3$ und



Schema 22.

$\text{PPh}_4(\text{N}_3)$ hergestellt und durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert.^[77] Bei der Umsetzung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-bordiaxid mit HN_3 entstand 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium-tetraazidoborat (**103**).^[78]

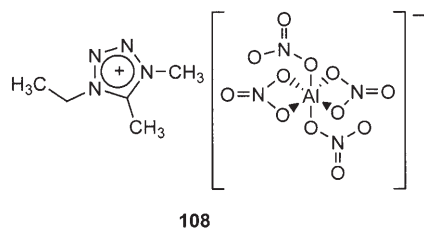
Ebenfalls bekannt sind verschiedene Metallazide und binäre Salze von Azidokomplexen.^[79] Die Umsetzung von Metallfluoriden mit Trimethylsilylazid führte zur Bildung von **104a,b** und **105**. Bei weiterer Umsetzung dieser Metallazide mit Tetraphenylphosphoniumazid oder Tetramethylammoniumazid gelang die Synthese von **106a-d** und **107** (Schema 23). Die Salze **104 a,b** und **106 a-d** sind dunkelrote



Schema 23.

Feststoffe, während **105** und **107** als hellgelber bzw. orange-farbener Feststoff vorliegen. Alle diese Polyazido-Metallkomplexe sind sehr stoßempfindlich und können sich explosionsartig zersetzen. Die binären Salze **106a-d**, **107** sollen stoßempfindlicher sein als die entsprechenden Metallazide **104a,b** und **105**.

Erst kürzlich wurde die Synthese eines hochenergetischen Tetrazolium-polynitratoaluminats (**108**) mit guter Sauerstoffbilanz beschrieben.^[80]



11. Schlussfolgerung

Energetische Salze, ob in fester oder flüssiger Form, bieten zahlreiche Vorteile gegenüber herkömmlichen energetischen Molekülverbindungen. Sie zeigen niedrigere Dampfdrücke und höheren Dichten und in vielen Fällen sind sie thermisch stabiler als nichtionische Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung und Struktur. Die Verwendung von kationischen Stickstoffheterocyclen trägt zu höheren Bildungswärmen und Dichten bei. Zudem kann durch den niedrigen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt auch leichter eine gute Sauerstoffbilanz erzielt werden als für analoge carbocyclische Verbindungen. Da bei der Zersetzung dieser stickstoffreichen Verbindungen ein höherer Anteil an Distickstoff entsteht, stellen sie vielversprechende energiereiche Materialien dar, die für technische wie militärische Anwendungen auf größere Akzeptanz stoßen dürften als alternative Produkte.

Eingegangen am 29. November 2005

Übersetzt von Dr. Ludwig Schlichsupp, Aichhalden

- [1] a) C. E. Gregory, *Explosives for North American Engineers*, Bd. 5, Trans Tech Publications, Clausthal-Zellerfeld, **1984**; b) T. L. Davis, *The Chemistry of Powder and Explosives*, Bd. 2, Wiley, New York, **1943**.
- [2] a) M. A. Cook, *The Science of High Explosives*, Reinhold, New York, **1958**; b) *Encyclopedia of Chemical Technology*, Bd. 10, Wiley, New York, **1994**.
- [3] T. Urbanski, *Chemistry and Technology of Explosives*, Bd. 3, Pergamon, Oxford, **1964**.
- [4] A. Bailey, S. G. Murray, *Explosives, Propellants and Pyrotechnics*, Brassey's, Oxford, **1989**.
- [5] T. Urbanski, *Chemistry and Technology of Explosives*, Bd. 4, Pergamon, Oxford, **1984**, S. 202.
- [6] J. P. Agrawal, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1998**, *24*, 1–30.
- [7] G. Singh, I. P. S. Kapoor, S. M. Mannan, J. Kaur, *J. Hazard. Mater.* **2000**, *79*, 1–18.
- [8] L. E. Fried, M. R. Manaa, P. F. Pagoria, R. L. Simpson, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, *31*, 291–321.
- [9] V. A. Shlyapochnikov, M. A. Tafipolsky, I. V. Tokmakov, E. S. Baskir, O. V. Anikin, Y. A. Strelenko, O. A. Luk'yanov, V. A. Tartakovskiy, *J. Mol. Struct.* **2001**, *559*, 147–166.
- [10] P. F. Pagoria, G. S. Lee, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, *Thermochim. Acta* **2002**, *384*, 187–204.
- [11] A. I. Lesnikovich, O. A. Ivashkevich, S. V. Levchik, A. I. Balabanovich, P. N. Gaponik, A. A. Kulak, *Thermochim. Acta* **2002**, *388*, 233–2051.
- [12] a) A. K. Sikder, N. J. Sikder, *J. Hazard. Mater.* **2004**, *112*, 1–15; b) „Ideas to Expand Thinking About New Energetic Materials“: J. Bottaro, *Adv. Ser. Phys. Chem.* **2005**, *16*, 473–501.
- [13] H. Feuer, A. T. Nielsen, *Nitro Compounds*, VCH, New York, **1990**.
- [14] A. T. Nielsen, *Nitrocarbons*, VCH, New York, **1995**.
- [15] J. Köhler, R. Meyer, *Explosivstoffe*, 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1991**; J. Köhler, R. Meyer, *Explosivstoffe*, 9. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [16] T. M. Klapötke, B. Krumm, G. Holl, M. Kaiser, *Energetic Materials: Modeling of Phenomena, Experimental Characterization, Environmental Engineering*, Fraunhofer-Institut, Karlsruhe, **2000**.

- [17] R. L. Simpson, P. A. Urtiew, D. L. Ornellas, G. L. Moody, K. S. Scribner, D. M. Hofman, *Propellants Explos. Pyrotech.* **1997**, *22*, 249–255, zit. Lit.
- [18] „New Energetic Materials“: H. H. Krause in *Energetic Materials* (Hrsg.: U. Teipal), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [19] M. A. Hiskey, D. E. Chavez, D. L. Naud, S. F. Son, H. L. Berghout, C. A. Bolme, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* **2000**, *27*, 3–14.
- [20] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.
- [21] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789.
- [22] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**.
- [23] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*, ACS Symposium Series 856, American Chemical Society, Washington, DC, **2003**.
- [24] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry*, ACS Symposium Series 818, American Chemical Society, Washington, DC, **2002**.
- [25] a) N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1015–1060; b) H. Xue, R. D. Verma, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 159–176.
- [26] P. Jimenez, M. V. Roux, C. J. Turron, *Chem. Thermodyn.* **1989**, *21*, 759–764.
- [27] J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structure of Organic Compounds, Vol. I*, Thermodynamic Research Center, College Station, **1994**.
- [28] a) G. W. Drake, T. Hawkins, A. Brand, L. Hall, M. McKay, A. Vij, I. Ismail, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2003**, *28*, 174–180; b) G. W. Drake, US Pat. 6,509,473 B1, **2003**; c) M. W. Schmidt, M. S. Gordon, J. A. Boatz, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7285–7295.
- [29] H. Xue, S. W. Arritt, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7972–7977.
- [30] H. Xue, Y. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 191–198.
- [31] a) G. W. Drake, T. Hawkins, K. Tollison, L. Hall, A. Vij, S. Sobaski in *Ionic Liquids III A: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities*, ACS Symposium Series 902 (Hrsg.: R. D. Rogers, K. R. Seddon), American Chemical Society, Washington, DC, **2005**, S. 259–302; b) S. Trohalaki, R. Pachter, G. W. Drake, T. Hawkins, *Energy Fuels* **2005**, *19*, 279–284.
- [32] V. A. Ostrovskii, M. S. Pevzner, T. P. Kofman, I. V. Tselinskii, *Targets Heterocycl. Syst.* **1999**, *3*, 467–526.
- [33] C. C. Denault, P. C. Marx, H. H. Takimoto, *J. Chem. Eng. Data* **1968**, *13*, 514–516.
- [34] H. Xue, J. M. Shreeve, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2142–2146.
- [35] a) S. Buscemi, A. Pace, I. Pibiri, N. Vivona, D. Spinelli, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 605–608; b) K. Funabiki, N. Noma, K. Shibata, *J. Chem. Res. Synop.* **1999**, 300–301, zit. Lit.
- [36] H. Xue, B. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1397–1400.
- [37] a) Y. R. Mirzaei, J. M. Shreeve, *Synthesis* **2003**, 24–26; b) Y. R. Mirzaei, J. M. Shreeve, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9340–9345.
- [38] a) Y. R. Mirzaei, H. Xue, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 361–367; b) O. P. Shitov, V. L. Korolev, V. S. Bogdanov, V. A. Tartakovskiy, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 695–699.
- [39] M. Egashira, B. Scrosati, M. Armand, S. Beranger, C. Michot, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A71–A73.
- [40] a) A. Katritzky, S. Singh, K. Kirichenko, J. D. Holbrey, M. Smiglak, M. W. Reichert, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2005**, 868–870; b) M. I. Sitzmann, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3389–3391; c) T. P. Kofman, E. A. Paketina, *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, *33*, 1125–1132; d) V. M. Chernyshev, N. D. Zemlyakov, V. B. Il'in, V. A. Taranushich, *Zh. Prikl. Khim.* **2000**, *73*, 791–793.
- [41] W. Ogihara, M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1022–1023.
- [42] H. Xue, Y. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5068–5072.
- [43] A. R. Martin, H. J. Yallop, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54*, 257–267.
- [44] V. A. Ostrovskii, G. I. Koldobskii, N. P. Shirokova, V. S. Poplavskii, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1981**, *4*, 559–562.
- [45] I. M. Krakovskii, M. S. Molchanova, A. V. Evtushenko, V. A. Shlyapochnikova, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 1266–1273.
- [46] A. A. Kozyro, V. V. Simirsky, A. P. Krasulin, V. M. Sevruck, G. J. Kabo, M. L. Gopanik, Y. V. Grigotiev, *Zh. Fiz. Khim.* **1990**, *64*, 656–661.
- [47] A. Gao, Y. Oyumi, T. B. Brill, *Combust. Flame* **1991**, *83*, 345–352.
- [48] M. von Denffer, T. M. Klapötke, G. Kramer, G. Spiess, J. M. Welch, G. Heeb, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2005**, *30*, 191–195.
- [49] a) T. M. Klapötke, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2032–2033; b) J. C. Gálvez-Ruiz, G. Holl, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, K. Löhnwitz, P. Mayer, H. Nöth, K. Polborn, C. J. Rohbogner, M. Suter, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4237–4253; c) G. Fisher, G. Holl, T. M. Klapötke, J. J. Weigand, *Thermochim. Acta* **2005**, *437*, 168–178; d) J. Geith, T. M. Klapötke, J. Weigand, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2004**, *29*, 3–8; e) A. Hammerl, T. M. Klapötke, H. Nöth, L. M. Warchhold, G. Holl, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2003**, *28*, 165–173; f) A. Hammerl, T. M. Klapötke, P. Mayer, J. J. Weigand, G. Holl, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2005**, *30*, 17–26.
- [50] a) J. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1892**, *270*, 54–63; b) J. Thiele, J. T. Marais, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1893**, *273*, 144–160; c) J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 2645–2646; d) J. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1898**, *303*, 57–75.
- [51] A. Hammerl, G. Holl, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Noth, H. Piotrowski, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 834–845.
- [52] a) M. A. Hiskey, N. Goldman, J. R. Stine, *J. Energ. Mater.* **1998**, *16*, 119–127; b) Y. Peng, C. Wong, US Pat. 5,877,300, **1999**.
- [53] a) A. Hammerl, T. M. Klapötke, H. Nöth, M. Warchhold, G. Holl, M. Kaiser, U. Ticmanis, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3570–3575; b) A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Piotrowski, M. Vogt, *Z. Naturforsch.* **2001**, 847–856; c) A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Suter, *Z. Naturforsch.* **2001**, 857–870; d) T. M. Klapötke, G. Holl, *Green Chem.* **2001**, G75–G76.
- [54] a) A. Hammerl, A. M. A. Hiskey, G. Holl, T. M. Klapötke, K. Polborn, J. Stierstorfer, J. Weigand, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3784–3793; b) M. A. Hiskey, D. E. Chavez, D. L. Naud, S. F. Son, H. L. Berghout, C. A. Bolme, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* **2000**, *27*, 3–14.
- [55] C. Ye, J.-C. Xiao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Chem. Commun.* **2005**, 2750–2752.
- [56] a) S. Hyoda, M. Kita, H. Sawada, S. Nemugaki, S. Otsuka, Y. Miyawaki, T. Ogawa, Y. Kubo, US Pat. 6,040,453, **2000**; b) S. Hyoda, M. Kita, A. Sugino, T. Ueta, K. Sato, Eur. Pat. 1162198, **2001**; c) S. Hyoda, M. Kita, H. Swada, S. Nemugaki, T. Ueta, K. Satoh, S. Otsuka, Y. Miyawaki, H. Taniguchi, Eur. Pat. Appl., Eur. Pat. 1016662, **2000**; d) S. Torii, M. Tsuyama, Y. Miyawaki, Y. Kubo, T. Ogawa, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 2000281662, **2000**; e) M. Friedrich, J. C. Gálvez-Ruiz, T. M. Klapötke, P. Mayer, B. Weber, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8044–8052; f) A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, H. Piotrowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2117–2121.
- [57] a) M. Kita, T. Ueda, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 2004067544, **2004**; b) D. L. Naud, M. A. Hiskey, US Pat. Appl. Publ., 2003060634, **2003**; c) T. K. Highsmith, R. M. Hajik, R. B. Wardle, G. K. Lund, R. J. Blau, US Pat. 5,468,866, **1995**.
- [58] M. E. Foss, E. L. Hirst, J. K. N. Jones, H. D. Springall, A. T. Thomas, T. Urbanski, *J. Chem. Soc.* **1950**, 624–628.

- [59] H.-G. Ang, W. Fraenk, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, H. Nöth, J. Sprott, M. Sutter, M. Vogt, M. Z. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2901–2906.
- [60] H. Xue, B. Twamley, J. M. Shreeve, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [61] a) D. E. Chavez, M. A. Hiskey, D. I. Naud, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2004**, 29, 209–215; b) J. C. Oxley, J. L. Smith, H. Chen, *Thermochim. Acta* **2002**, 384, 91–99; c) D. E. Chavez, M. A. Hiskey, R. D. Gilardi, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2889–2891.
- [62] a) T. G. Archibald, R. Gilardi, K. Baum, C. George, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2920–2924; b) M. D. Coburn, M. A. Hiskey, T. G. Archibald, *Waste Manage.* **1997**, 17, 143–146.
- [63] M. A. Hiskey, M. D. Coburn, M. A. Mitchell, B. C. Benicewicz, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, 29, 1855–1856.
- [64] M. A. Hiskey, M. M. Stincipher, J. E. Brown, *J. Energ. Mater.* **1993**, 11, 157–165.
- [65] R. D. Gilardi, R. J. Butcher, *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, 28, 163–169.
- [66] M. D. Coburn, M. A. Hiskey, J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, *J. Energ. Mater.* **1998**, 16, 73–99.
- [67] C. M. Jin, C. Ye, C. Piekarski, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3760–3767.
- [68] a) G. Chung, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5647–5650; b) S. Fau, R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4096–4106; c) N. T. Nguyen, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 244, 93–113; d) K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 101, 151–153.
- [69] K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2112–2118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2004–2009.
- [70] a) A. Vij, W. W. Wilson, V. Vij, F. S. Tham, J. A. Sheehy, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6308–6313; b) S. D. Kunikeev, H. S. Taylor, T. Schroer, R. Haiges, C. J. B. Jones, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 437–442.
- [71] a) W. W. Wilson, A. Vij, V. Vij, E. Bernhardt, K. O. Christe, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2840–2844; b) R. Haiges, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5027–5032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4919–4924.
- [72] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Rasul, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3308–3310.
- [73] D. A. Dixon, D. Feller, K. O. Christe, W. W. Wilson, A. Vij, V. Vij, D. B. Jenkins, R. M. Olson, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 834–843.
- [74] H. Xue, J. M. Shreeve, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2573–2580.
- [75] R. Gilardi, R. J. Butcher, *J. Chem. Crystallogr.* **2000**, 30, 599–604.
- [76] T. Haberer, A. Hammerl, G. Holl, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 849–852.
- [77] W. Fraenk, H. Nöth, T. M. Klapötke, M. Suter, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 621–624.
- [78] W. Fraenk, T. Haberer, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1334–1340.
- [79] a) R. Haiges, R. Bau, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1894–1899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1860–1865; b) C. Knapp, J. Passmore, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4938–4941; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4834–4836; c) K. O. Christe, R. Haiges, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6027–6031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5847–5851; d) R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6844–6848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6676–6680.
- [80] K. O. Christe, A. Vij, V. Vij, W. W. Wilson, J. Boatz, C. B. Jones, T. Schroer, R. Haiges, H. Taylor, S. Kounikeev, M. Yousufuddin, Program No. 1536, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, HI, Dezember **2005**.