1,4-Bis(*p*-pentazolylphenyl)butan, 1-*p*-Azidophenyl-4-*p*-pentazolylphenyl-butan und 1,4-Bis(*p*-azidophenyl)butan

1,4-Bis(*p*-pentazolylphenyl)butane, 1-*p*-Azidophenyl-4-*p*-pentazolylphenyl-butane and 1,4-Bis(*p*-azidophenyl)butane

Frank Biesemeier, Klaus Harms und Ulrich Müller

Fachbereich Chemie, Philipps-Universität, D-35032 Marburg

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Müller.

Z. Naturforsch. **59b,** 716 – 720 (2004); eingegangen am 14. Januar 2004

1,4-Bis(*p*-pentazolylphenyl)butane (**1**), 1-*p*-azidophenyl-4-*p*-pentazolylphenyl-butane (**2**) and 1,4-bis(*p*-azidophenyl)butane (**3**) were obtained by the reaction of 1,4-diphenylbutane-4',4"-bis(diazonium) ions with sodium azide in methanol at −50 °C. In the ^{1}H and ^{13}C NMR spectra the three compounds can be distinguished unequivocally. At −50 °C a mixture with a composition **1:2:3** of 10:30:60 was obtained. By recrystallization first from dichloromethane/methanol and then from dichloromethane/petroleum ether the pentazole components were enriched to a composition ratio of 21:62:17. The rate constants of the decompositions **1** → **2** and **2** → **3** at 0 °C were determined from the variation of the ^{1}H NMR intensities. At room temperature all of the material is converted to **3**. **3** crystallizes in two monoclinic modifications. At −70 °C a modification **3**-*LT* having space group $P2_1/c$ ($a = 950.8$, $b = 1192.6$, $c = 701.3$ pm, $\beta = 92.55°$, $Z = 2$; $R = 0.075$) was obtained. The modification crystallizing at room temperature (**3**-*HT*) has space group $I2/a$ ($a = 1514.5$, $b = 498.1$, $c = 2027.9$ pm, $\beta = 92.73°$, $Z = 4$; $R = 0.040$). Whereas both modifications consist of nearly identical molecules, their packings are quite different. When the low temperature modification is warmed to room temperature, its crystals jump like flees and are disrupted to a fine powder.

Key words: 1,4-Bis(*p*-pentazolylphenyl)butane, 1-*p*-Azidophenyl-4-*p*-pentazolylphenyl-butane, 1,4-Bis(*p*-azidophenyl)butane, Crystal Structure

Einleitung

Phenylpentazol, $C_6H_5 - cyclo\text{-}N_5$, kann leicht aus einem Benzoldiazonium-Salz und einem ionischen Azid in Methanol hergestellt werden [1, 2]. Da es sich zu Phenylazid und Stickstoff zersetzt, muß die Temperatur der Lösung tief genug gehalten werden (Halbwertszeit 13 min bei 0 °C; 462 min bei −39,5 °C [2, 3]). Nach seiner Kristallstruktur ist der N_5-Ring aromatisch und koplanar zum Phenylring [4]. Über die Stabilität von Pentazol-Derivaten gibt es zahlreiche theoretische Berechnungen [5, 6].

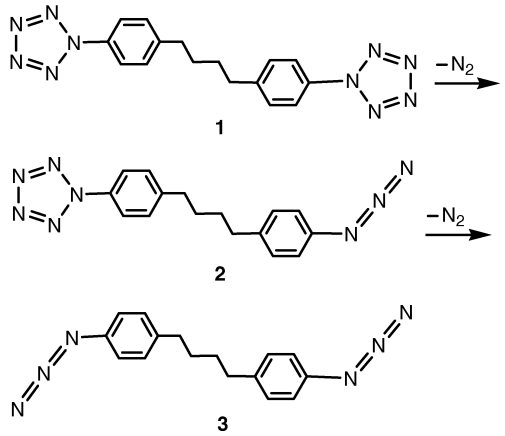
Der Pentazolring sollte sich als Komplex-Ligand an Übergangsmetallatome binden lassen, sei es als π-Komplex wie bei den isoelektronischen Cyclopentadienylverbindungen [6], sei es als σ-Komplex über eines seiner N-Atome. In der Absicht, einen Liganden herzustellen, der über zwei Pentazolringe chelatartig an ein Übergangsmetallatom gebunden werden kann, haben wir 1,4-Bis(pentazolylphenyl)butan, N_5–*p*–C_6H_4–$(CH_2)_4$–*p*-C_6H_4–N_5 (**1**) hergestellt. Über dieses und die zugehörigen Azide N_5–*p*-C_6H_4–$(CH_2)_4$–*p*-C_6H_4–N_3 (**2**) und N_3–*p*-C_6H_4–$(CH_2)_4$–*p*-C_6H_4–N_3 (**3**) berichten wir im folgenden.

Synthese von 1,4-Bis(*p*-pentazolylphenyl)butan (1), 1-*p*-Azidophenyl-4-*p*-pentazolylphenyl-butan (2) und 1,4-Bis(*p*-azidophenyl)butan (3)

Analog zur Synthese von Phenylpentazol [1, 2] haben wir aus (1,4-Bis(*p*-aminophenyl)butan, (H_2N–C_6H_4–$(CH_2)_4$–C_6H_4–NH_2 [7], zuerst Bis-diazonium-Ionen $[N_2$–*p*-C_6H_4–$(CH_2)_4$–*p*-C_6H_4–$N_2]^{2+}$ in methanolischer Lösung hergestellt. Durch Addition von Azid-Ionen haben wir bei −50 °C daraus 1,4-Bis(*p*-pentazolylphenyl)butan, N_5-*p*-C_6H_4-$(CH_2)_4$-*p*-C_6H_4-N_5 (**1**) erhalten. Dabei läßt sich die gleichzeitige Entstehung der gemischten Pentazolyl-azido-Verbindung N_5–*p*-C_6H_4–$(CH_2)_4$–*p*-C_6H_4–N_3 (**2**) und der Bisazido-Verbindung N_3–*p*-C_6H_4–$(CH_2)_4$–*p*-C_6H_4–N_3 (**3**) nicht unterbinden. Deren Entstehung beruht nicht auf Zersetzung von schon entstandenem Pent-

0932–0776 / 04 / 0600–0716 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

azol. Wie schon von der Phenylpentazol-Synthese bekannt [8] und durch theoretische Untersuchungen untermauert [9], entsteht bei der Addition des Azid-Ions an das Diazonium-Ion zunächst ein offenkettiges Pentazen in zwei Konfigurationen, d. h. *Z*-C_6H_5–N=N–N_3 und *E*-C_6H_5–N=N–N_3. Von diesen spaltet das *Z*-Isomere sofort N_2 ab und nur aus dem *E*-Isomeren wird das Pentazol gebildet. Wenn die Temperatur hoch genug ist, setzt dann außerdem die Zersetzung des Pentazols zu Azid und Stickstoff ein.



In den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren können die drei Verbindungen **1**, **2** und **3** eindeutig unterschieden werden. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der C_6H_4-Ringe der Gruppen $N_5-C_6H_4$ von **1** und **2** sind nur gering; ebenso unterscheiden sich die Gruppen $C_6H_4-N_3$ von **2** und **3** nur wenig. Trotzdem kann man damit **2** von Gemischen aus **1** und **3** unterscheiden. Wegen der Zerfallsfolge **1** → **2** → **3** gelingt die eindeutige Zuordnung der NMR-Signale durch Verfolgung ihrer zeitlichen Intensitätszu- bzw. abnahme.

Nach der Synthese bei −50 °C haben wir ein Produkt mit einem Stoffmengenverhältnis **1**:**2**:**3** von 10:30:60 gefunden. Aus einer Lösung davon in Methanol/CH_2Cl_2 schied sich bei −70 °C ein festes Gemisch aus **1**, **2** und **3** ab. Nochmalige Auflösung des Gemisches in Dichlormethan und Kristallisation nach Zusatz von Petrolether bei −70 °C ergab ein festes Gemisch, in dem die Pentazolkomponenten **1** und **2** angereichert waren (Stoffmengenanteil **1:2:3**=21:62:17). Für die Kristallstruktur geeignete Kristalle gab es in dem Gemisch allerdings nur von **3**, und zwar in einer Tieftemperaturmodifikation **3**-*LT*. Durch mehrmalige Wiederholung solcher fraktionierter Kristallisationen kann man sicherlich noch zu den reinen Verbindungen kommen. Wir haben dies nicht getan, denn dazu hätten wir von einer größeren Substanzmenge ausgehen müssen, um am Schluß noch eine nennenswerte Menge übrig zu haben; das verbietet sich wegen der sehr hohen Explosionsgefahr.

Läßt man die Lösung eines Gemisches von **1**, **2** und **3** auf Zimmertemperatur erwärmen, so wandelt sich unter N_2-Entwicklung alles in **3** um. Aus einer Lösung in Petrolether kristallisiert dieses bei 22 °C in einer Hochtemperturmodifikation **3**-*HT*.

Kinetik des Zerfalls von 1 und 2

Im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt **1** bei 0 °C ein Dublett bei 8,05 ppm und **2** eines bei 8,03 ppm. Für das Gemisch beider Substanzen zeigt sich bei der Messung (400 MHz) eine Überlagerung des einen Dublett-Signals von **1** mit einem der Dublett-Signale von **2** (8,044 ppm und 8,038 ppm). Das jeweils andere Dublett-Signal (bei 8,059 ppm für **1** und 8,023 ppm für **2**) ist gerade noch weit genug getrennt, um seine Intensität unabhängig messen zu können. Ähnliches gilt für die überlagerten Dubletts bei 7,41 ppm. Durch Messung der zeitlichen Intensitätsabnahme der nicht überlagerten Signale von **1** konnten wir dessen Zerfallsgeschwindigkeit ermitteln. Nachdem die Intensität dieser Signale auf Null gesunken war und somit kein **2** mehr aus **1** gebildet wurde, haben wir die Intensitätsabnahme der Signale von **2** verfolgt und auch dessen Zerfallsgeschwindigkeit bestimmt. Beide, **1** und **2**, zerfallen nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, genauso wie andere Pentazole [3, 4, 10]. Bei 0 °C in $CDCl_3$ haben wir folgende Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten gefunden:

$$\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2} \quad k = 1{,}27(1) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1} \quad t_{1/2} = 9{,}07(10)\ \mathrm{min}$$
$$\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3} \quad k = 5{,}40(1) \cdot 10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1} \quad t_{1/2} = 21{,}4(4)\ \mathrm{min}$$

Die Halbwertszeiten sind somit ähnlich wie bei Phenylpentazol ($t_{1/2}$ = 13 min bei 0 °C in Methanol [2, 3]). Daß **1** etwa doppelt so schnell zerfällt wie **2** entspricht der Erwartung, da bei **1** die Zahl der Pentazol-Gruppen pro Molekül doppelt so hoch ist.

Die Kristallstrukturen von zwei Modifikationen von 1,4-Bis(*p*-azidophenyl)butan (3)

Je nach Kristallisationstemperatur (−70 °C oder 22 °C) haben wir zwei kristalline Modifikationen von **3** erhalten. Läßt man Kristalle der Tieftemperaturmodifikation **3**-*LT* (**3**-*mP*76) auf Zimmertemperatur

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.

	HT-N_3–C_6H_4–$(CH_2)_4$–C_6H_4–N_3	*LT*-N_3–C_6H_4–$(CH_2)_4$–C_6H_4–N_3
a/pm	1514,5(3)	950,8(2)
b/pm	498,1(1)	1192,6(2)
c/pm	2027,9(3)	701,3(1)
β/°	92,73(2)	92,55(2)
Zellvolumen·10^6/pm^3	1527,9(5)	794,5(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
Dichte (ber.)/g·cm^3	1,27	1,22
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$I2/a$	$P2_1/c$
Meßgerät	Stoe IPDS 2	Stoe IPDS 2
Meßtemperatur/K	193(2)	193(2)
Meßbereich	$2{,}0° < \theta < 25°$	$2{,}7° < \theta < 25°$
Zahl der Reflexe:		
- gemessen	6178	5944
- symmetrieunabhängig	1334	1386
- beobachtet $I > 2(I)$	743	955
Absorptionskoeffizient μ/cm^{-1}	0,82	0,78
Anzahl der Parameter	132	132
Restelektronendichte/ e Å^3	$-0{,}11$ bis 0,15	$-0{,}16$ bis 0,65
$R_1 = \sum \|\|F_o\| - \|F_c\|\| / \sum \|F_o\|$	0,040	0,075
wR_2 (alle Daten, F^2)	0,093	0,239
Rechenprogramme	[11, 12]	[11, 12]
Hinterlegungsnummer*	CCDC-228534	CCDC-228535

* Weitere Daten (ohne Strukturfaktoren) wurden als supplementary publications unter den angegebenen Nummern beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien angefordert werden.

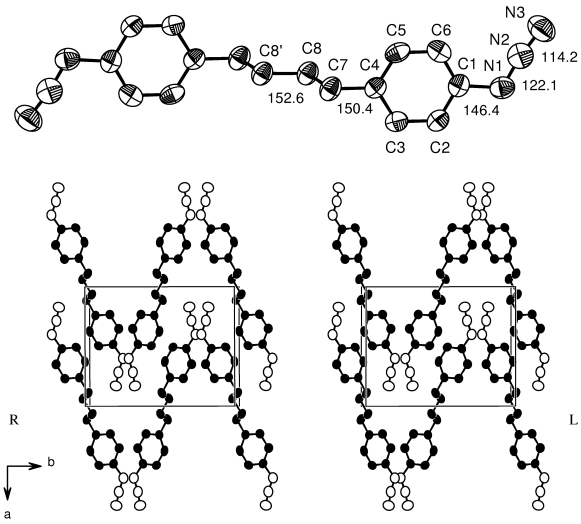


Abb. 1. Oben: Molekülstruktur von **3**-*LT* (**3**-*mP*76; ohne H-Atome) mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -80 °C); Bindungslängen in pm, Standardabweichung 0,4 pm; Phenyl-C$-$C 136,8 bis 139,6 pm, C7$-$C8 152,4 pm; Winkel C1$-$N1$-$N2 115,2(3)°. Unten: Die Packung der Moleküle von **3**-*LT*; Stereobild über Kreuz betrachten (linkes Bild für das rechte Auge).

erwärmen, so springen sie oberhalb von 0 °C wie Flöhe von ihrer Unterlage in die Höhe. Die einzelnen Kristalle zerspringen dabei, und einzelne Fragmente werden weggeschleudert. Bei Zimmertemperatur dauert es etwa eine Stunde, bis aus einem Vorrat von Kristallen ein feines Pulver entstanden ist, das sich in einem Ring um den ursprünglichen Ort der Kristalle bildet. Bei einem mit einem Ölfilm überzogenen Kristall kann man unter dem Mikroskop beobachten, wie plötzlich kleine Bruchstücke an der Oberfläche abgesprengt werden. Offenbar tritt eine spontane Phasenumwandlung ein, bei der die Kristalle zerrissen werden.

Die Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 1, die Atomkoordinaten in Tab. 2 zusammengestellt.

In beiden Modifikationen sind die zentrosymmetrischen Moleküle völlig gleichartig (Abb. 1, oben). Die Packung der Moleküle unterscheidet sich dagegen erheblich (Abb. 1 und 2). So sind die Phenylringe der Hochtemperaturmodifikation **3**-*HT* (**3**-*mI*152) ungefähr parallel zu (014) und (01$\bar{4}$) ausgerichtet; das sind zwei Ebenen, die annähernd senkrecht zueinander sind. In der Tieftemperaturmodifikation liegen die Phenylgruppen dagegen parallel zu Ebenen, die 73 ° gegenseitig geneigt sind. Bei der Phasenumwandlung ist eine völlige Reorientierung der Moleküle notwendig, die nur unter Zerstörung des Kristalls ablaufen kann.

Die Bindungslängen in den Molekülen beider Modifikationen entsprechen den Werten wie bei zahlreichen anderen Aziden mit kovalent gebundenen Azid-Gruppen. Die Azidogruppen sind koplanar mit den Benzolringen.

Experimenteller Teil

Achtung: **1**, **2** und **3** sind *explosiv*. Wir haben pro Ansatz nie mehr als 0,4 g NaN_3 eingesetzt. 1,4-Bis (*p*-aminophenyl)butan, H_2N–*p*-C_6H_4–$(CH_2)_4$–*p*-C_6H_4–NH_2 (**4**) wurde nach Lit. [7] hergestellt. Seine Lösung in Essigsäureethylester wurde nach Filtration durch Kieselgur in eine Lösung von Salzsäure (37 %)/Ethanol (Volumenanteile 1:10) getropft; 4 Äquivalente HCl pro mol **4**. Es schied sich sofort **4** · 2HCl aus, das über eine Fritte abfiltriert, mit Essigsäureethylester gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. $C_{16}H_{22}Cl_2$: ^{1}H-NMR (200 MHz, D_2O): $\delta = 1{,}41 - 1{,}54$ (m, 4H, C_6H_4–CH_2–CH_2), 2,47 – 2,61 (m, 4H, C_6H_4–CH_2),

	HT-$N_3-C_6H_4-(CH_2)_4-C_6H_4-N_3$				*LT*-$N_3-C_6H_4-(CH_2)_4-C_6H_4-N_3$			
Atom	*x*	*y*	*z*	U/pm^2	*x*	*y*	*z*	U/pm^2
N1	0,6556(1)	0,3365(4)	0,4201(1)	642(5)	0,6007(3)	0,2229(2)	0,0283(4)	602(8)
N2	0,6482(1)	0,1559(5)	0,4614(1)	622(5)	0,7161(3)	0,1938(2)	0,0941(4)	675(9)
N3	0,6506(1)	−0,0127(5)	0,4996(1)	795(7)	0,8303(3)	0,1783(3)	0,1442(5)	864(9)
C1	0,5751(1)	0,4609(4)	0,3963(1)	495(5)	0,4813(3)	0,1590(2)	0,0960(4)	487(8)
C2	0,5826(1)	0,6626(5)	0,3507(1)	556(6)	0,3512(3)	0,1955(3)	0,0323(4)	535(8)
C3	0,5075(1)	0,7922(4)	0,3251(1)	543(6)	0,2318(3)	0,1387(3)	0,0867(4)	530(8)
C4	0,4239(1)	0,7229(4)	0,3451(1)	465(5)	0,2398(3)	0,0458(2)	0,2058(4)	472(8)
C5	0,4181(1)	0,5192(5)	0,3913(1)	508(5)	0,3740(3)	0,0096(2)	0,2672(4)	520(8)
C6	0,4925(1)	0,3880(4)	0,4170(1)	524(6)	0,4944(3)	0,0658(2)	0,2127(4)	527(8)
C7	0,3418(2)	0,8579(4)	0,3160(1)	509(6)	0,1092(4)	−0,0110(3)	0,2712(4)	563(9)
C8	0,2932(1)	0,6873(5)	0,2633(1)	495(5)	0,0653(3)	0,0297(3)	0,4658(4)	533(9)

Tab. 2. Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor für die Hoch- (*HT*; *mI*152) und die Tieftemperaturmodifikation (*LT*; *mP*76) von 1,4-Bis(*p*-azidophenyl)butan.

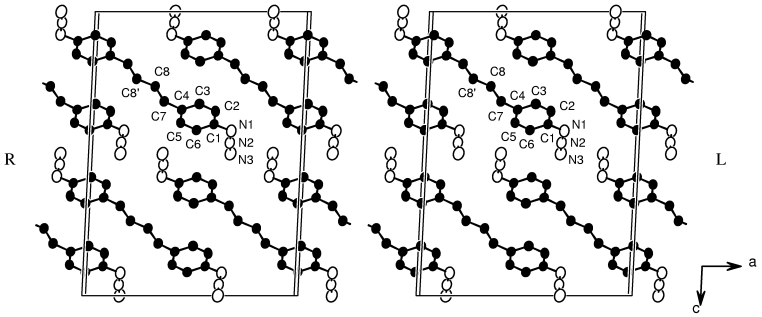


Abb. 2. Packung der Moleküle von **3**-*HT* (**3**-*mI*152; Stereobild über Kreuz zu betrachten).

7,14 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 4H, C*H*), 7,22 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 4H, C*H*); ^{13}C-NMR (75 MHz, D_2O): $\delta = 30,4$ (t, $J = 128$ Hz, C_6H_4–CH_2–CH_2), 34,8 (t, $J = 127$ Hz, C_6H_4–CH_2), 123,2 (d, $J = 162$ Hz, CH), 127,8 (s, Aromaten-*C*–C), 130,5 (d, $J = 161$ Hz, CH), 144,7 (s, CN).

0,69 g **4**·2HCl (2,2 mmol) wurden in 15 ml Methanol und einem Tropfen Salzsäure (37 %) gelöst. Bei −10 °C wurden mit einer Injektionsspritze 0,65 ml Isoamylnitrit (0,57 g; 4,8 mmol) innerhalb von 1 min zugegeben. Nach 105 min Rührzeit wurde auf −50 °C gekühlt und dann im Laufe von 50 min eine Lösung von 0,36 g NaN_3 (5,5 mmol) in 15 ml Methanol zugetropft und weitere 60 min bei −50 °C gerührt. Es entstand ein beiger Niederschlag unter einer braunen Lösung. Nach Zugabe von 60 ml destilliertem und auf −50 °C gekühltem Dichlormethan wurde eine klare, gelbe Lösung erhalten, im folgenden **5** genannt; sie wurde immer unter −40 °C gehalten. 1 ml der Lösung **5** wurde bei −45 °C i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der feste Rückstand wurde bei −50 °C in 0,7 ml $CDCl_3$ gelöst. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein Stoffmengenverhältnis **1:2:3**=10:30:60.

80 ml der Lösung **5** wurden mit 90 ml gekühltem Methanol überschichtet und bei −70 °C stehen gelassen. Innerhalb von 3 Tagen wuchsen bernsteinfarbene Kristalle neben weiterem Feststoff. Die überstehende Lösung wurde mit einer Injektionsspritze abgezogen und verworfen. Der Feststoff wurde in 8 ml Dichlormethan bei −50 °C gelöst und bei −70 °C mit 16 ml Petrolether (Siedebereich 40 – 60 °C) überschichtet. Es entstand ein kristalliner Niederschlag eines Gemischs von **1**, **2** und **3**-*LT*. Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgezogen und verworfen, der Feststoff i. Vak. bei −45 °C getrocknet. Eine Lösung des Feststoffgemisches in $CDCl_3$ zeigte im ^{1}H-NMR-Spektrum bei −50 °C ein Stoffmengenverhältnis **1:2:3** von 21:62:17.

Ca. 9 ml der Lösung **5** wurden unter Gasentwicklung auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei sich alles **1** und **2** zu **3** zersetzt. Die Lösung wurde im Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeengt, der Rückstand mit 40 ml Petrolether (40 – 60 °C) extrahiert, die Lösung durch eine Säule mit 5 g Silicagel filtriert und das Filter mit 100 ml Petrolether nachgewaschen. Das vereinigte Filtrat wurde im Rotationsverdampfer auf 8 ml eingeengt. Beim langsamen Verdunsten der restlichen Lösung entstanden gelbe Kristalle von **3**-*HT*.

Alle NMR-Daten wurden von $CDCl_3$-Lösungen bei 223 K gewonnen (^{1}H: 500 MHz; ^{13}C: 125 MHz).

1: ^{1}H-NMR: $\delta = 1,66 - 1,72$ (m, 4H, N_5–C_6H_4–CH_2–CH_2), 2,72 – 2,78 (m, 4H, N_5–C_6H_4–CH_2), 7,42 (d, $^3J = 8,3$ Hz, 4H, CH), 8,06 (d, $^3J = 8,3$ Hz, 4H, CH); – ^{13}C-NMR: $\delta = 30,8$ (t, N_5–C_6H_4–CH_2–*C*H_2), 35,4 (t, N_5–C_6H_4–*C*H_2), 120,6 (d, CH), 130,0 (d, CH), 131,0 (s, Aromaten-*C*–CH_2), 146,3 (s, N_5–C). – **2**: ^{1}H-NMR: 1,57 – 1,67 (m, 4H, C_6H_4–CH_2–CH_2–CH_2), 2,58 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 2H, N_3–C_6H_4–CH_2), 2,71 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 2H, N_5–C_6H_4–CH_2), 6,92 (d, $^3J = 8,2$ Hz, 2H, N_3-Aromat), 7,13 (d, $^3J = 8,2$ Hz, 2H, N_3-Aromat), 7,40 (d, $^3J = 8,3$ Hz, 2H, N_5-Aromat), 8,04 (d, $^3J = 8,3$ Hz, 2H, N_5-Aromat); – ^{13}C-NMR: $\delta = 30,8$ (t, N_5–C_6H_4–CH_2–*C*H_2),

31,2 (t, $N_3-C_6H_4-CH_2-CH_2$), 35,0 (t, $N_3-C_6H_4-CH_2$), 35,4 (t, $N_5-C_6H_4-CH_2$), 118,7 (d, N_3–Aromat-CH), 120,5 (d, N_5–Aromat-CH), 129,6 (d, N_3–Aromat-CH), 130,0 (d, N_5–Aromat-CH), 131,0 (s, N_5–Aromat-C), 136,9 (s, N_3–Aromat-C), 138,8 (s, N_3–C), 146,6 (s, N_5–C). – **3**: ^{1}H-NMR: $\delta = 1,51-1,59$ (m, 4-H, $C_6H_4-CH_2-CH_2$), 2,53 – 2,59 (m, 4H, $C_6H_4-CH_2$), 6,92 (d, $^3J = 8,1$ Hz, 4H, CH), 7,12 (d, $^3J = 8,1$ Hz, 4-H, CH); – ^{13}C-NMR: $\delta = 31,2$ (t, $C_6H_4-CH_2-CH_2$), 35,0 (t, $C_6H_4-CH_2$), 118,6 (d, Aromat–CH), 129,6 (d, Aromat–CH), 136,7 (s, Aromat–C), 139,1 (s, N_3–C). Bei Raumtemperatur liegen die δ-Werte derselben Signale 0,3 bis 0,8 höher.

3-*HT* (292,34 g/mol): C ber. 65,74, H 5,52, N 28,75 %; gef. 65,39, H 5,43, N 28,61 %; Schmp. 53 – 55 °C; IR (KBr-Preßling): $\nu = 2933$, 2854 w (νCH_2), 2112 vst ($\nu_{as}N_3$), 1578 w, 1506 st, 1461 w ($3 \times \nu C_6H_4$), 1286 st (ν_sN_3), 1178 w, 1127 w, 1089 vw, 847 w, 829 m, 775 w, (δCH_2, νCC, νCN), 649 w (δN_3), 544 cm^{-1}; zusätzlich weitere sehr schwache Banden (vst=sehr stark, st=stark, w=schwach); – MS (EI): $m/z = 292$ (93 %, $[M]^+$), 236 (47 % $[M]^+ - 2N_2$), 235 (55 %, $235-1$), 207 (100 %, $[M]^+ - 2N_3 - 1$), 193 (35 %, $[M]^+ - 2N_3 - CH_2 - 1$), 181 (57 %, $[M]^+ - 2N_3 - CH_2 + 1$), 180 (65 %, $[M]^+ - 2N_3 - 2CH_2$), 144 (40 %, $[M]^+ - C_6H_4N_3 - N_2 - 2$), 131 (47 %, $C_6H_4(CH_2)_2CH^+$), 118 (62 %, $C_6H_4N_3{}^+$, $(CH_2)_2C_6H_4N^+$, $(CH_2)_3C_6H_4^+$), 117 (72 %, $118-1$), 106 (79 %), 105 (78 %), 104 (61 %, $(CH_2)_2C_6H_4{}^+$, $CH_2C_6H_4N^+$), 91 (69 %, $CH_2C_6H_4{}^+ + 1$, $C_6H_4N^+ + 1$), 77 (20 %, $C_6H_4 + 1$).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für gewährte Unterstützung. Den Bediensteten der NMR-, IR-, MS- und Analytik-Abteilungen des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg danken wir für die Messungen.

[1] R. Huisgen, I. Ugi, Chem. Ber. **90**, 2914 (1957).
[2] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, Chem. Ber. **91**, 2324 (1958).
[3] I. Ugi, R. Huisgen, Chem. Ber. **91**, 531 (1958).
[4] F. Biesemeier, U. Müller, W. Massa, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 1933 (2002).
[5] M. Straka, P. Pyykkö, Inorg. Chem. **42**, 8241 (2003). Dort weitere Literatur.
[6] M. Lein, J. Frunzke, A. Timoshin, G. Frenking, Chem. Eur. J. **7**, 4155 (2001).
[7] B. Woodfine, I. Soutar, P. N. Preston, V. B. Jigajinni, N. J. Stewart, J. N. Hay, Macromol. **26**, 6330 (1993).
[8] I. Ugi, Tetrahedron **19**, 1801 (1963).
[9] R. N. Butler, A. Fox, S. Collier, L. A. Burke, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2243 (1998).
[10] R. N. Butler, S. Collier, A. F. M. Fleming, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 801 (1996).
[11] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programmsystem zur Kristallstrukturbestimmung, Univ. Göttingen (1997).
[12] R. Brandenburger, DIAMOND Version 2.1, Crystal Impact GbR, Bonn (1999).