

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

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

Frank Biese-meier, Klaus Harms und Ulrich Müller

Fachbereich Chemie, Philipps-Universität, D-35032 Marburg
Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. U. Müller.

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

1,4-Bis(*p*-pentazolyphenyl)butane (**1**), 1-*p*-azidophenyl-4-*p*-pentazolyphenyl-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 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. In the ^1H and ^{13}C NMR spectra the three compounds can be distinguished unequivocally. At $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}$ and $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$ at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ were determined from the variation of the ^1H NMR intensities. At room temperature all of the material is converted to **3**. **3** crystallizes in two monoclinic modifications. At $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a modification **3-LT** having space group $P2_1/c$ ($a = 950.8$, $b = 1192.6$, $c = 701.3$ pm, $\beta = 92.55^{\circ}$, $Z = 2$; $R = 0.075$) 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, $\beta = 92.73^{\circ}$, $Z = 4$; $R = 0.040$). 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*-pentazolyphenyl)butane, 1-*p*-Azidophenyl-4-*p*-pentazolyphenyl-butane, 1,4-Bis(*p*-azidophenyl)butane, Crystal Structure

Einleitung

Phenylpentazol, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{cyclo-N}_5$, 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 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$; 462 min bei $-39,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [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].

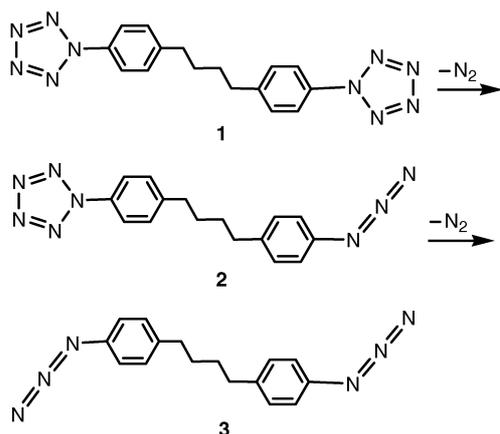
Der Pentazolring sollte sich als Komplex-Ligand an Übergangsmetallatome binden lassen, sei es als π -Komplex wie bei den isoelektronischen Cyclopentadienylverbindungen [6], sei es als σ -Komplex über eines seiner N-Atome. In der Absicht, einen Liganden herzustellen, der über zwei Pentazolringe chelatartig an ein Übergangsmetallatom gebunden werden kann, haben wir 1,4-Bis(pentazolyphenyl)butan, $\text{N}_5-p\text{-C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{N}_5$ (**1**) hergestellt. Über dieses und

die zugehörigen Azide $\text{N}_5-p\text{-C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{N}_3$ (**2**) und $\text{N}_3-p\text{-C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{N}_3$ (**3**) berichten wir im folgenden.

Synthese von 1,4-Bis(*p*-pentazolyphenyl)butan (**1**), 1-*p*-Azidophenyl-4-*p*-pentazolyphenyl-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, $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ [7], zuerst Bis-diazonium-Ionen $[\text{N}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{N}_2]^{2+}$ in methanolischer Lösung hergestellt. Durch Addition von Azid-Ionen haben wir bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ daraus 1,4-Bis(*p*-pentazolyphenyl)butan, $\text{N}_5-p\text{-C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{N}_5$ (**1**) erhalten. Dabei läßt sich die gleichzeitige Entstehung der gemischten Pentazoly-azido-Verbindung $\text{N}_5-p\text{-C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{N}_3$ (**2**) und der Bisazido-Verbindung $\text{N}_3-p\text{-C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{N}_3$ (**3**) nicht unterbinden. Deren Entstehung beruht nicht auf Zersetzung von schon entstandenem Pent-

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*-C₆H₅-N=N-N₃ und *E*-C₆H₅-N=N-N₃. Von diesen spaltet das *Z*-Isomere sofort N₂ 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 ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren können die drei Verbindungen **1**, **2** und **3** eindeutig unterschieden werden. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der C₆H₄-Ringe der Gruppen N₅-C₆H₄ von **1** und **2** sind nur gering; ebenso unterscheiden sich die Gruppen C₆H₄-N₃ 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/CH₂Cl₂ 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 N₂-Entwicklung alles in **3** um. Aus einer Lösung in Petrolether kristallisiert dieses bei 22 °C in einer Hochtemperaturmodifikation **3-HT**.

Kinetik des Zerfalls von **1** und **2**

Im ¹H-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 CDCl₃ haben wir folgende Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten gefunden:

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

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-mP76**) auf Zimmertemperatur

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.

	HT-	LT-
	N ₃ -C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₄ -C ₆ H ₄ -N ₃	
<i>a</i> /pm	1514,5(3)	950,8(2)
<i>b</i> /pm	498,1(1)	1192,6(2)
<i>c</i> /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	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Meßgerät	Stoe IPDS 2	Stoe IPDS 2
Meßtemperatur/K	193(2)	193(2)
Meßbereich	2,0° < θ < 25°	2,7° < θ < 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/ <i>e</i> 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.

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-ml152**)

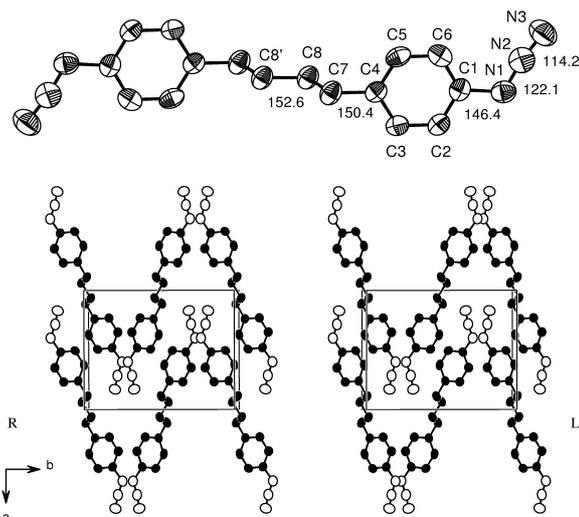


Abb. 1. Oben: Molekülstruktur von **3-LT** (**3-mp76**; ohne H-Atome) mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -80 °C); Bindungslängen in pm, Standardabweichung 0,4 pm; Phenyl-C-C 136,8 bis 139,6 pm, C7-C8 152,4 pm; Winkel C1-N1-N2 115,2(3)°. Unten: Die Packung der Moleküle von **3-LT**; Stereobild über Kreuz betrachten (linkes Bild für das rechte Auge).

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 Azidgruppen. Die Azidgruppen sind koplanar mit den Benzolringen.

Experimenteller Teil

Achtung: **1**, **2** und **3** sind *explosiv*. Wir haben pro Ansatz nie mehr als 0,4 g NaN₃ eingesetzt. 1,4-Bis(*p*-aminophenyl)butan, H₂N-*p*-C₆H₄-(CH₂)₄-*p*-C₆H₄-NH₂ (**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. C₁₆H₂₂Cl₂: ¹H-NMR (200 MHz, D₂O): δ = 1,41 – 1,54 (m, 4H, C₆H₄-CH₂-CH₂), 2,47 – 2,61 (m, 4H, C₆H₄-CH₂),

Atom	<i>HT</i> -N ₃ -C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₄ -C ₆ H ₄ -N ₃				<i>LT</i> -N ₃ -C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₄ -C ₆ H ₄ -N ₃			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> /pm ²	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> /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 Hochtemperaturmodifikation (*HT*; *mI152*) und die Tieftemperaturmodifikation (*LT*; *mP76*) von 1,4-Bis(*p*-azidophenyl)butan.

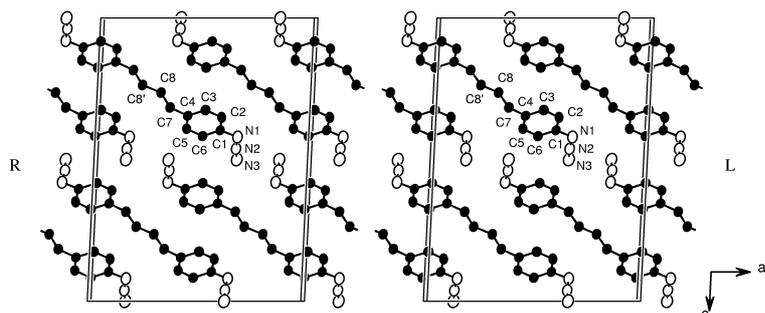


Abb. 2. Packung der Moleküle von **3-HT** (**3-mI152**; Stereobild über Kreuz zu betrachten).

7,14 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 4H, CH), 7,22 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 4H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, D_2O): $\delta = 30,4$ (t, $J = 128$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 34,8 (t, $J = 127$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$), 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 eingeeengt. Der feste Rückstand wurde bei -50 °C in 0,7 ml CDCl_3 gelöst. Das $^1\text{H-NMR}$ -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 $40\text{--}60$ °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 $^1\text{H-NMR}$ -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 eingeeengt, der Rückstand mit 40 ml Petrolether ($40\text{--}60$ °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 eingeeengt. Beim langsamen Verdunsten der restlichen Lösung entstanden gelbe Kristalle von **3-HT**.

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

1: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1,66\text{--}1,72$ (m, 4H, $\text{N}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2,72–2,78 (m, 4H, $\text{N}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$), 7,42 (d, $^3J = 8,3$ Hz, 4H, CH), 8,06 (d, $^3J = 8,3$ Hz, 4H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 30,8$ (t, $\text{N}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 35,4 (t, $\text{N}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$), 120,6 (d, CH), 130,0 (d, CH), 131,0 (s, Aromaten-C-CH₂), 146,3 (s, $\text{N}_5\text{-C}$). **2**: $^1\text{H-NMR}$: 1,57–1,67 (m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2,58 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 2H, $\text{N}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$), 2,71 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 2H, $\text{N}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$), 6,92 (d, $^3J = 8,2$ Hz, 2H, $\text{N}_3\text{-Aromat}$), 7,13 (d, $^3J = 8,2$ Hz, 2H, $\text{N}_3\text{-Aromat}$), 7,40 (d, $^3J = 8,3$ Hz, 2H, $\text{N}_5\text{-Aromat}$), 8,04 (d, $^3J = 8,3$ Hz, 2H, $\text{N}_5\text{-Aromat}$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 30,8$ (t, $\text{N}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2$),

31,2 (t, N₃-C₆H₄-CH₂-CH₂), 35,0 (t, N₃-C₆H₄-CH₂), 35,4 (t, N₅-C₆H₄-CH₂), 118,7 (d, N₃-Aromat-CH), 120,5 (d, N₅-Aromat-CH), 129,6 (d, N₃-Aromat-CH), 130,0 (d, N₅-Aromat-CH), 131,0 (s, N₅-Aromat-C), 136,9 (s, N₃-Aromat-C), 138,8 (s, N₃-C), 146,6 (s, N₅-C). – ¹H-NMR: δ = 1,51 – 1,59 (m, 4-H, C₆H₄-CH₂-CH₂), 2,53 – 2,59 (m, 4H, C₆H₄-CH₂), 6,92 (d, ³J = 8,1 Hz, 4H, CH), 7,12 (d, ³J = 8,1 Hz, 4-H, CH); – ¹³C-NMR: δ = 31,2 (t, C₆H₄-CH₂-CH₂), 35,0 (t, C₆H₄-CH₂), 118,6 (d, Aromat-CH), 129,6 (d, Aromat-CH), 136,7 (s, Aromat-C), 139,1 (s, N₃-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): ν = 2933, 2854 w (νCH₂), 2112 vst (ν_{as}N₃), 1578 w, 1506 st, 1461 w (3 × νC₆H₄), 1286 st (ν_sN₃), 1178 w, 1127 w, 1089 vw, 847 w, 829 m, 775 w, (δCH₂, νCC, νCN), 649 w (δN₃), 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]⁺ – 2N₂), 235 (55 %, 235 – 1), 207 (100 %, [M]⁺ – 2N₃ – 1), 193 (35 %, [M]⁺ – 2N₃ – CH₂ – 1), 181 (57 %, [M]⁺ – 2N₃ – CH₂ + 1), 180 (65 %, [M]⁺ – 2N₃ – 2CH₂), 144 (40 %, [M]⁺ – C₆H₄N₃ – N₂ – 2), 131 (47 %, C₆H₄(CH₂)₂CH⁺), 118 (62 %, C₆H₄N₃⁺, (CH₂)₂C₆H₄N⁺, (CH₂)₃C₆H₄⁺), 117 (72 %, 118 – 1), 106 (79 %), 105 (78 %), 104 (61 %, (CH₂)₂C₆H₄⁺, CH₂C₆H₄N⁺), 91 (69 %, CH₂C₆H₄⁺ + 1, C₆H₄N⁺ + 1), 77 (20 %, C₆H₄ + 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. Bieseemeier, 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).