

SPECTRES INFRAROUGES DE COMPOSÉS RICHES EN AZOTE

MÉLÈDE TREMBLAY

Centre Canadien de Recherches et Perfectionnement des Armes, Québec, Québec

Reçu le 3 décembre 1964

RÉSUMÉ

L'étude des spectres infrarouges des dérivés de la guanidine et du tétrazole obtenus par synthèse a permis de vérifier leur structure. Les sels suivants de diazotétrazole, contenant de 72 à 86% d'azote, ont été préparés; le sel d'aminoguanidine, de triaminoguanidine, de cyanoguanidine, d'aminotétrazole et de diaminotétrazole.

INTRODUCTION

Les substances qui contiennent un haut pourcentage d'azote sont habituellement très instables et difficiles à caractériser. Les groupes azotés présents peuvent pour la plupart être déterminés par spectrophotométrie infrarouge permettant d'établir la structure des composés qui les contiennent.

Au cours du présent travail nous avons tenté la synthèse de diazocyanures (—N=N—CN). Le guanidinyldiazocyanure ($\text{NH}_2\text{—C(=NH)—NH—N=N—CN}$) a été synthétisé à partir de l'azide d'amidine (1). Nous avons essayé de synthétiser le cyanoguanidinyldiazocyanure et le nitroguanidinyldiazocyanure. Nous croyions pouvoir former le dérivé cyano à partir de l'azide de cyanamidine (2) et de l'acide cyanhydrique. D'autre part le dérivé nitro aurait dû se former à partir de l'azide de nitroamidine (3) et l'acide cyanhydrique. Le dérivé cyano n'a pas été isolé et la structure du 5-cyanamidotétrazole formé a été étudiée à l'aide de son spectre infrarouge. Le produit obtenu à partir du dérivé nitro a été identifié comme étant du 5-nitroaminotétrazole.

Nous avons synthétisé une autre série de composés à partir du sel de potassium du diazotétrazole et de substances riches en azote tels que l'aminoguanidine, la triaminoguanidine, la cyanoguanidine, le 5-aminotétrazole et le 1,5-diaminotétrazole.

SPECTRES INFRAROUGES

Nous avons déterminé les spectres infrarouges du diazocyanure de guanidine et du bis-diazoguanidinyldiazotétrazole. Le spectre de diazocyanure de guanidine est donné dans la littérature (4) mais le spectre de son dérivé, le bis-diazoguanidinyldiazotétrazole n'est pas décrit. Le premier spectre fut déterminé dans un but d'identification et aussi dans l'intention de le comparer à nos dérivés diazocyanures. Le dérivé bis-diazoguanidinyldiazotétrazole d'autre part a été comparé à nos sels de diazotétrazole. Nous avons aussi déterminé le spectre du produit isolé à partir de l'azide de cyanamidine et de l'acide cyanhydrique, les spectres du 1,5-diaminotétrazole et des sels de diazotétrazole. Nous voulions ainsi confirmer leur structure et éventuellement les caractériser.

Notre attention s'est portée plus particulièrement sur la région de $3\,800$ à 500 cm^{-1} , où apparaissent les bandes dues aux groupements azotés. D'après la littérature (4, 5) le groupe imino (C=NH), la double liaison azote (—N=N—) et l'anneau du tétrazole ($\text{—CN}_4\text{H}$) ont des bandes d'absorption infrarouges caractéristiques. Une bande relativement forte entre $1\,620$ et $1\,650\text{ cm}^{-1}$ est attribuée au groupe imino, des bandes très fortes et très étroites dans la région de $1\,575$ à $1\,630\text{ cm}^{-1}$ caractérisent la double liaison azote-azote, et trois bandes d'à peu près la même intensité entre 975 et $1\,150\text{ cm}^{-1}$ sont caracté-

téristiques de l'anneau tétrazolique. Les bandes caractéristiques observées chez les produits étudiés sont données dans le Tableau I.

TABLEAU I
Frequences d'absorption (en cm^{-1}) des composés étudiés

Composés	N—H	C≡N	C=NH	NH ₂	N=N	Tétrazole
Guanidinyldiazocyanide (4)	3 325, —	2 300	1 655	1 640	1 575	—
5-Cyanamidotétrazole	3 325, —	2 300	—	—	—	—, 1 065, 1 030, 980
1,5-Diaminotétrazole	3 325, 3 325	—	—	1 640	—	1 110, 1 075, 1 000, —
Bis-diazoguanidinyldiazotétrazole	3 325, —	—	1 680	1 640	1 570	1 095, 1 045, — —
Sel de diazotétrazole	—	—	—	—	—	—
Aminoguanidine	3 450, 3 125	—	1 667	—	1 600	1 120, 1 065, 1 010, —
Triaminoguanidine	3 325, 3 225	—	1 680	1 640	1 600	—, 1 035, 1 010, 1 000
Diaminotétrazole	3 325, 3 125	—	—	1 640	1 587	1 115, 1 085, 1 010, —

Le produit de la réaction de l'azide de cyanamidine et de l'acide cyanhydrique donne un spectre infrarouge possédant une bande de forte intensité à $2\,300\text{ cm}^{-1}$ attribuable à un groupe CN, et trois bandes de même intensité à 980 et $1\,030$ et $1\,065\text{ cm}^{-1}$ qui indiqueraient la présence d'un anneau tétrazolique. Au surplus la bande située à $3\,325\text{ cm}^{-1}$ serait due aux vibrations du groupe NH. L'étude spectrographique, la méthode de synthèse et l'analyse élémentaire nous porte à croire que ce composé est le 5-cyanamidotétrazole formé par cyclisation de l'azide de cyanamidine.

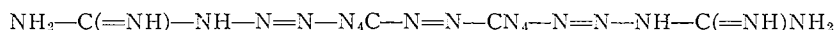
Le spectre obtenu du 1,5-diaminotétrazole se caractérise par une bande double à $3\,225$ et $3\,325\text{ cm}^{-1}$, attribuable aux vibrations NH, une autre bande à $1\,640\text{ cm}^{-1}$ due aux groupes amino et trois petits pics $1\,000$, $1\,075$ et $1\,110\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques de l'anneau tétrazolique. Sa méthode de formation à partir du 1-benzalamino-5-aminotétrazole et son analyse spectrale sont en accord avec la structure proposée.

Tous les sels de diazotétrazole étudiés dans l'infrarouge ont donné des spectres possédant une forte bande entre $1\,570$ et $1\,600\text{ cm}^{-1}$ attribuable au groupe diazo venant du diazotétrazole. Les bandes à $3\,450$ et $1\,667\text{ cm}^{-1}$ du spectre du sel d'aminoguanidine étaient caractéristiques des groupements NH_2 et C=NH respectivement. Le spectre du sel de triaminoguanidine possède des bandes à $3\,325$, $1\,680$ et $1\,640\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques de la triaminoguanidine. De même le spectre du sel de diaminotétrazole révèle des bandes à $3\,325$, $3\,125$ et $1\,640\text{ cm}^{-1}$ dues aux groupements amino. L'analyse des spectres des sels de diazotétrazole, la solubilité de ces produits dans l'eau et l'analyse élémentaire des composés isolés nous porte à croire que nous sommes en présence de sels formés par double échange du potassium avec les dérivés de la guanidine ou du tétrazole selon le cas. Par exemple le chlorohydrate de triaminoguanidine et le sel de potassium du diazotétrazole donne le bis-triaminoguanidinium-5,5'-diazotétrazole sans perte de groupement fonctionnel, au contraire du composé suivant qui pendant la réaction perd un groupe cyano.

Le spectre du bis-diazoguanidinyldiazotétrazole préparé d'après la méthode de Thiele (6, 7) a été étudié dans le but de déterminer si dans ce cas nous sommes en présence d'un sel de diazotétrazole. Nous remarquons dans ce spectre l'absence de la bande à $2\,300\text{ cm}^{-1}$, ce qui indiquerait la disparition du groupe $\text{C}\equiv\text{N}$ dans le diazocyanure de guanidine de départ.

Une comparaison de ce spectre avec celui du diazocyanure de guanidine décrit dans

la littérature (4) indique la présence du diazotétrazole en plus de l'absence du groupe $C\equiv N$. D'après l'analyse élémentaire, la nature non-ionique du produit et l'insolubilité dans l'eau, nous croyons que le radical diazoguanyl s'est substitué sur l'anneau de tétrazole par élimination de KCN et formation du composé suivant:



le 1,1'-diazoguanyl-5,5'-diazotétrazole, tout comme l'avait supposé Thiele (1).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Technique générale

Les points de fusion ont été déterminés sur le "Melt-Pointer Vanderkamp" (Scientific Glass Apparatus Co., Inc.) et ne sont pas corrigés.

Les analyses élémentaires ont été faites par le Dr. C. Daessle, 5757 ave Decelles Montreal, Canada.

Les produits de départ excepté le sel de potassium du diazotétrazole et le 1,5-diaminotétrazole sont vendus dans le commerce. Le sel de potassium fut obtenu d'après la méthode de Thiele (6, 7) et le 1,5-diaminotétrazole connu sous forme de dérivé benzal (8) a été isolé comme amine libre par hydrazinolyse. Le contenu en azote des sels de diazotétrazole formés variait entre 72 et 86%.

Les spectres infrarouges ont été déterminés à l'aide du spectrographe Perkin-Elmer, Modèle 21, en pulvérisant des échantillons de 10 à 30 mg dans l'huile Nujol. Il n'a pas toujours été possible d'obtenir des échantillons très finement pulvérisés, en raison de la sensibilité de certains sel à la friction, mais en variant la concentration de l'échantillon il a été possible de minimiser l'effet de dispersion de la lumière et de choisir les meilleures courbes.

5-Cyanamidotétrazole

(a) On ajoute goutte à goutte une solution d'azide de cyanamidine (28.5 g, 0.25 mole) dans l'acide chlorhydrique dilué (25 g d'HCl dans 100 ml d'eau) et refroidi à 0 °C à une solution de KCN (16.2 g dans 50 ml d'eau). Lorsque le mélange est complété à température de la pièce, on extrait trois fois à l'éther. Par refroidissement de la solution aqueuse, on obtient 7.2 g de solide qu'on recrystallise de l'eau. Rendement 25.2%; p.f. = 147 °C.

Anal. Calc. pour $C_2H_2N_6$: C, 21.8; H, 1.8; N, 76.3. Trouvé: C, 22.0; H, 2.06; N, 75.9.

(b) On dissout l'azide de cyanamidine (10 g, 0.09 mole) dans l'éther, dans laquelle on fait barboter l'acide cyanhydrique gazeux (27 g, 0.09 mole). Après évaporation de l'éther et cristallisation de l'eau, 8 g de solide fondant à 147 °C sont obtenus. Rendement 80%.

Anal. Calc. pour $C_2H_2N_6$: C, 21.8; H, 1.82; N, 76.3. Trouvé: C, 22.5; H, 2.06; N, 75.6.

1,5-Diaminotétrazole

On dissout le 1-benzalamino-5-aminotétrazole (2.0 g) préparé d'après la méthode de la littérature (6) dans l'alcool éthylique absolu (25 ml). Après l'addition d'hydrazine anhydre (95%+, 1 g) on chauffe à reflux pendant 24 h. Le mélange après concentration et refroidissement donne, une fois recrystallisé, 0.7 g de solide (rendement de 80%); p.f. = 187–188 °C.

Anal. Calc. pour CH_4N_6 : C, 12.0; H, 4.03; N, 83.9. Trouvé: C, 11.9; H, 3.81; N, 84.3.

Sel d'aminoguanidine du 5,5'-diazotétrazole

On ajoute une solution du sel de potassium du diazotétrazole pentahydraté (3.32 g, 0.01 mole) dans l'eau (10 ml) à une solution aqueuse de nitrate d'aminoguanidine (2.74 g, 0.02 mole). Le solide jaune obtenu est cristallisé de l'eau jusqu'à ce que la solution mère soit libre de nitrate; p.f. = 209 °C.

Anal. Calc. pour $C_4H_{14}N_{18}$: C, 15.3; H, 4.49; N, 80.2. Trouvé: C, 16.7; H, 5.0; N, 78.7.

Sel de triaminoguanidine du 5,5'-diazotétrazole

On mélange une solution de sel de potassium du diazotétrazole pentahydraté (3.32 g, 0.01 mole) dans l'eau (10 ml) à une solution aqueuse (10 ml) du chlorhydrate de triaminoguanidine (2.88 g, 0.02 mole) préparé d'après une méthode connue (9). Après plusieurs cristallisations de l'eau et élimination complète du chlorure, le solide obtenu, légèrement jaune, fond à 190 °C.

Anal. Calc. pour $C_4H_{18}N_{22}$: C, 12.9; H, 4.85; N, 82.3. Trouvé: C, 12.6; H, 4.5; N, 82.6.

Sel de cyanoguanidine du 5,5'-diazotétrazole

On mélange une solution de cyanoguanidine (1.68 g, 0.02 mole) dans 50 ml d'eau à une solution de sel de potassium du diazotétrazole pentahydraté (3.32 g, 0.01 mole). Le mélange est acidulé par addition d'acide chlorhydrique (1.7 cc d'HCl conc.). Par refroidissement un solide cristallise; p.f. = 195 °C avec décomposition. Le mélange de ce composé avec le bis-diazoguanyl-5,5'-diazotétrazole fondant à la même température et préparé par Thiele (1) fondait à 179 °C.

Anal. Calc. pour $C_6H_{10}N_{18}$: C, 21.5; H, 3.01; N, 75.4. Trouvé: C, 21.5; H, 3.8; N, 74.8.

Sel de 5-aminotétrazole du 5,5'-diazotétrazole

On mélange les solutions aqueuses du sel de potassium du diazotétrazole (3.32 g, 0.01 mole) et du chlorhydrate d'aminotétrazole (2.4 g, 0.02 mole). Le solide obtenu cristallise de l'eau; p.f. = 150 °C avec décomposition.

Anal. Calc. pour $C_4H_8N_{20}$: C, 14.2; H, 2.39; N, 83.3. Trouvé: C, 14.6; H, 2.9; N, 83.2.

Sel de 1,5-diaminotétrazole du 5,5'-diazotétrazole

On mélange une solution de sel de potassium du diazotétrazole (0.83 g) dans l'eau à une solution de 1,5-diaminotétrazole (0.59 g) dans HCl dilué (0.5 ml HCl dans 25 ml d'eau). Le solide obtenu cristallise de l'eau; p.f. = 176 °C.

Anal. Calc. pour $C_4H_{10}N_{22}$: C, 13.1; H, 2.61; N, 84.6. Trouvé: C, 13.0; H, 2.7; N, 85.0.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. THIELE et W. OSBORNE. *Ann.* **305**, 69 (1899).
2. C. V. HART. *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1922 (1928).
3. E. LIEBER, E. SHERMAN, R. A. HENRY et J. COHEN. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2328 (1951).
4. E. LIEBER, D. R. LEVERING et L. J. PATTERSON. *Anal. Chem.* **23**, 1594 (1951).
5. H. M. RANDALL, R. C. FOWLER, N. FUSON et J. R. DANGL. *Infrared determination of organic structures*. D. Van Nostrand Co., New York. 1949. L. J. BELLAMY. *The infra-red spectra of complex molecules*. John Wiley and Sons, Inc., New York. 1958. C. N. R. RAO. *Chemical applications of infrared spectroscopy*. Academic Press. 1963. A. R. KATRITZKY. *Physical methods in heterocyclic chemistry*. Vol. II. Academic Press. 1963.
6. J. THIELE. *Ann.* **270**, 46 (1893).
7. J. THIELE. *Ann.* **303**, 61 (1898).
8. J. VON STOLLE et E. GAERTNER. *J. Prakt. Chem.* **132**, 209 (1931).
9. T. E. O'CONNOR, K. HORGAN et J. REILLY. *J. Appl. Chem.* **1**, 91 (1951).