

Die Kristall- und Molekülstruktur von trans-Tetrazen-(2) (N_4H_4) bei $-90^\circ C$

Von M. VEITH und G. SCHLEMMER

Braunschweig, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

Inhaltsübersicht. Die Kristallstruktur von trans-Tetrazen-(2), $H_2N-N=N-NH_2$, wurde bei $-90^\circ C$ mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse über photometrische Filmtechniken bestimmt (CuK α -Strahlung, 508 Reflexe, $R = 0,12$). Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten: $a = 1023(3)$, $b = 712(2)$, $c = 419(2)$ pm, $\alpha = 102,0(8)$, $\beta = 90,0(8)$, $\gamma = 106,5(8)^\circ$. Nur verzwilligte Individuen mit (100) als Zwillingsenebene konnten erhalten werden. Die Elementarzelle enthält vier kristallographisch unterschiedliche Moleküle der Punktsymmetrie $\bar{1}(C_1)$. Die Tetrazeinheiten sind über asymmetrische Wasserstoffbrücken ($N \cdots H$: 207 bis 263 pm bzw. für die entsprechenden $N \cdots N$ -Abstände: 303 bis 342 pm) zu einem dreidimensionalen Netzwerk miteinander verbunden. Im Molekül sind an die trans-konfigurierte Azogruppe trigonal pyramidal koordinierte Stickstoffatome gebunden. Wichtige molekulare Größen (Mittelwerte aus den vier Einheiten) sind die kurze $N-N$ -Doppelbindung (120,5(1,6) pm), die $N-N$ -Einfachbindung mit 142,9(5) pm und der spitze $N-N-N$ -Winkel von $109(2)^\circ$. Die Konformation der NH_2 -Gruppen zum Azosystem ist bei allen Molekülen „pseudo-gauche“, d. h. die einsamen Elektronenpaare des Amin- und des Azostickstoffatoms stehen streng orthogonal zueinander. Einige der geometrischen Details der Molekülstruktur können unter anderem auf die stereochemische Aktivität der einsamen Elektronenpaare an den sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen zurückgeführt werden. Erstmals können bei der Thermolyse von Tetrazen (bei unterschiedlichen Bedingungen) Ammoniumazid (NH_4N_3) und Hydraziniumazid ($N_2H_5N_3$) als Zersetzungsprodukte röntgenographisch nachgewiesen werden.

Crystal and Molecular Structure of trans-Tetrazene-(2) (N_4H_4) at $-90^\circ C$

Abstract. The crystal structure of trans-tetrazene-(2), $H_2N-N=N-NH_2$, has been determined from three-dimensional X-ray data collected by photometric film techniques at $-90^\circ C$ (CuK α -radiation, 508 reflexions, $R = 0.12$). The crystals are triclinic, space group $P\bar{1}$, with cell dimensions $a = 1023(3)$, $b = 712(2)$, $c = 419(2)$ pm, $\alpha = 102.0(8)$, $\beta = 90.0(8)$, $\gamma = 106.5(8)^\circ$. Only twinned species have been observed, with (100) forming the twin plane. Four different molecules with crystal site symmetry $\bar{1}(C_1)$ are present in the unit cell. The tetrazene molecules interact via asymmetric hydrogen bridges ($N \cdots H$: 207 to 263 pm, corresponding $N \cdots N$ distances: 303 to 342 pm) forming a three dimensional network. Within the molecule two nitrogen atoms of trigonal pyramidal coordination are bonded to the trans-azo group. Important molecular dimensions (mean values of the four molecules) are the short $N-N$ double bond (120.5(1.6) pm), the $N-N$ single bond (142.9(5) pm) and the acute $N-N-N$ angle of $109(2)^\circ$. The conformation of the NH_2 groups with respect to the azosystem is "pseudo-gauche", i. e. the lone pairs of the amine- and azo-nitrogen atoms lie orthogonal to one another. It is shown, that some geometrical details of the molecular structure result besides others from the stereochemical activity of the sp^2 -nitrogen lone pairs. Thermolysis of tetrazene (under different limiting conditions) yield ammonium azide (NH_4N_3) and hydrazoniumazide ($N_2H_5N_3$) which have been characterized in this context for the first time by X-ray diffraction techniques.

Einleitung

Erst vor wenigen Jahren konnte die kleine Anzahl eindeutig charakterisierter Stickstoffwasserstoffverbindungen durch N. WIBERG und Mitarbeiter [1] mit dem Tetrazen, N_4H_4 , um einen weiteren wichtigen Vertreter bereichert werden. Während Derivate dieser Verbindung sowohl in der Organischen wie auch in der Anorganischen Chemie schon länger bekannt waren [2], war der durch Wasserstoffatome substituierte Grundkörper nicht synthetisiert worden. Als Grund hierfür dürfte die hohe Zersetzlichkeit der Verbindung angesehen werden, die schon ab $-30^\circ C$ im wesentlichen in Stickstoff, Hydrazin und Ammoniumazid zerfällt [1].

Tetrazen-(2) konnte an Hand von Massenspektren, Elementaranalysen und Derivatbildung charakterisiert werden [1]. Strukturell vermutete man eine transkonfigurierte Bis(amino)azoverbindung, da Tetrazen durch Protolyse aus Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen dargestellt wird, dessen Struktur über Röntgenbeugung genauestens untersucht war [3]. Photoelektronenspektren von Tetrazen stützten diese Annahme und legten zudem pyramidale Aminogruppen nahe [4]. Gleichzeitig schloß man aus den Spektren auf hohe π -Elektronen-Delokalisation längs der vier Stickstoffatome [4]. SCF-Rechnungen am N_4H_4 , dem man die Stickstoffkoordinaten des Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazens [3] zugrunde gelegt hatte, führten allerdings zu einer gegenteiligen Aussage [5].

Um Klarheit über die Struktur von Tetrazen zu erlangen, entschlossen wir uns, trotz der vorhersehbaren Schwierigkeiten (niederer Zersetzungspunkt und hohe Reaktivität), zunächst Einkristalle der Verbindung darzustellen und anschließend eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Von N. WIBERG (Universität München) hatten wir die Vorstufe, Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen, erhalten, so daß wir bei der Darstellung von Tetrazen nur die letzte Stufe einer langen Präparationskette ausführen mußten [1]. Hilfreich waren die apparativen Erfahrungen, die wir bei der Lösung der Kristall- und Molekülstruktur von Bis(trimethylsilyl)diimin gesammelt hatten [6].

Züchtung und Thermolyse von N_4H_4 -Einkristallen

Das nach Literaturangabe [1] dargestellte Tetrazen-(2) fällt als mikrokristallines farbloses Sublimat an. Es löst sich in Diethylether oder Methylenchlorid, aus denen es umkristallisiert werden kann. Das erhaltene Kristallmaterial ist stark verwachsen und besteht aus kegelförmigen Hohlwiskern, die für Röntgenbeugungsexperimente völlig ungeeignet sind. Trotz vielseitiger Bemühungen (Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen bzw. über lange Zeiträume, Mischen von polaren und unpolaren Lösungsmitteln) ist es uns nie gelungen, Einkristalle aus Lösungen zu erhalten. Erst Sublimation im Hochvakuum mittels eines geringen Temperaturgradienten führte zu Kristallen, die sich durch diskrete Reflexe im Röntgenlicht auszeichneten (siehe „Experimentelles“).

Zur Analyse und Identifizierung des kristallinen Tetrazens benutzten wir die

Massenspektrometrie (vgl. [1]) sowie den schlagartigen Zusammenbruch des Kristallgitters bei $0^\circ C$, der unter heftiger Stickstoffentwicklung abläuft. Aus der sich bildenden flüssigen Phase wachsen nach kurzer Zeit bei $0^\circ C$ Einkristalle von NH_4N_3 (Ammoniumazid), wie wir über Röntgenbeugung einwandfrei feststellen konnten.

Während die Bildung dieser Verbindung unter Thermolysebedingungen bereits bekannt war [1], stellten wir fest, daß bei „Erwärmen“ von N_4H_4 auf Raumtemperatur in Gasphase bei 10^{-4} Torr nach etwa einer halben Stunde qualitativ hochwertige, farblose Einkristalle an den Wandungen des Experimentiergefäßes wuchsen. Über Beugungsdiagramme identifizierten wir diese Verbindung als Hydraziniumazid. Offenbar bildet sich dieses $N_2H_5N_3$ aus Zersetzungsprodukten des Tetrazens [1] entsprechend Gl. (1).



Dieses könnte ein Hinweis dafür sein, daß sich das aus Tetrazen entstehende Ammoniumazid nicht über eine intramolekulare Wasserstoffwanderung bildet, sondern entsprechend obiger Gleichung aus der Säure-Base-Reaktion (2).



Die Bildung von $N_2H_5N_3$ erweitert somit nicht nur die gefundenen Zersetzungsprodukte [1] sondern gibt auch einen Einblick in den Zerfallsweg von Tetrazen-(2).

Experimentelles

Darstellung von Tetrazen-(2)-Einkristallen. 0,078 g (1,3 mMol) durch dreimalige Sublimation gereinigtes Tetrazen wird in das Kristallisationsgefäß (von Abb. 1) sublimiert. Es schlägt sich an der Wandung des Gefäßes in Höhe des auf $-78^\circ C$ gehaltenen Kühlbades (a) nieder. Nach Schließen des Gefäßes unter einem Restdruck von 10^{-4} Torr erwärmt sich langsam das Kühlbad (a) und N_4H_4 sublimiert entsprechend einem sich ausbildenden Temperaturgradienten zwischen (a) und (b) nach unten (Kühlbad (b) wird konstant bei $-50^\circ C$ belassen). Mittels einer Hilfsapparatur, deren Prinzip bereits beschrieben ist [6], werden geeignete Kristalle ausgesucht, abgefüllt und in einer ununterbrochenen Kühlkette [7] an ein Stoe-Weißberggoniometer mit selbstentwickelter Kühlanlage [7] montiert.

Identifizierung des Ammoniumazids bei der Thermolyse von Tetrazen-(2). Kristallines Tetrazen, dessen Identität massenspektroskopisch und röntgenographisch über Pulvermethoden nachgewiesen wurde, wird von $-40^\circ C$ innerhalb 1 h auf $10^\circ C$ aufgeheizt. Auf einem Guinierfilm, der in einer Simon-Guinier-Kamera mit Kühlzusatz der Firma Nonius, Delft, bewegt wird, kann der zeitliche Verlauf der Zersetzung festgehalten werden.

Bei $0^\circ C$ verschwinden die Beugungslinien des Pulvers schlagartig, die Verbindung wird flüssig und N_2 -Entwicklung ist zu beobachten. Aus der Flüssigkeit kristallisieren nach mehreren Minuten große farblose Kristalle von Ammoniumazid, das über Beugungsmethoden (Buerger-Präzessions-Kamera, MoK α -Strahlung) als solches identifiziert wird [8].

Identifizierung des Hydraziniumazids bei der Thermolyse von Tetrazen-(2) bei $20^\circ C$ und 10^{-4} Torr. 1 mMol Tetrazen-(2) wird bei $-78^\circ C$ in eine 20 ml fassende Ampulle sublimiert, die unter einem Restdruck von 10^{-4} Torr abgeschmolzen wird. Nach halbstündigem Erwärmen auf Zimmertemperatur ist der Feststoff vollständig in die Gasphase übergetreten. Nach weiteren 1–2 h kristallisieren an der Gefäßwand durchsichtige, qualitativ hochwertige farblose Einkristalle von Abmessungen bis zu $2 \times 2 \times 3$ mm. Röntgenbeugung an diesen Kristallen (Buerger-Präzessions-Verfahren) führt über Gitterkonstanten und Raumgruppe eindeutig zu Hydraziniumazid [9].

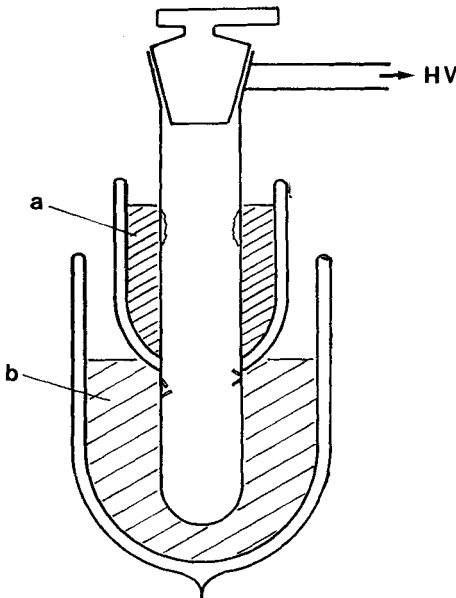


Abb. 1 Sublimations- und Kristallisationsgefäß

Kristalldaten und Messung der Reflexintensitäten bei Tetrazen-(2)

Die Kristalldaten von Tetrazen-(2) bestimmten wir aus Drehkristall- und Weissenbergfilmen der Schichten $hk0$, $hk1$, $hk2$ und $hk3$, wobei wir ausschließlich um die Nadelachse des Kristalls $[001]$ drehten („one crystal setting“ [10]). Zur Ermittlung der Winkel α und β des triklinen Kristallsystems projizierten wir auf $hk0$ die Schicht $hk1$ in Antiäquiklinationstechnik (nebst zusätzlichen Linien von Siliciumpulver zu Eichzwecken bei Zimmertemperatur). Die in Tab. 1 zusammengefaßten Konstanten gelten für $-90(2)^\circ\text{C}$ und wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ermittelt.

Tabelle 1 Kristalldaten von Tetrazen-(2)

Raumgruppe: $P\bar{1}$		
Zwilling nach (100); Zwillingsschiefe $\omega = 0,8^\circ$		
$a = 1023(3) \text{ pm}$;	$b = 712(2) \text{ pm}$;	$c = 419(2) \text{ pm}$
$\alpha = 102,0(8)^\circ$;	$\beta = 90,0(8)^\circ$;	$\gamma = 106,5(8)^\circ$
$V = 286 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$;	$Z = 4$;	$D_x = 1,40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Wie aus Tab. 1 zu ersehen, fallen die Tetrazen-Kristalle ausschließlich als Zwillinge an, deren Größenverhältnis zueinander jedoch stark unterschiedlich sein kann. Da es uns wegen der extrem kleinen Abmessungen der Kristalle nicht gelang, die verwachsenen Individuen zu spalten, benutzten wir zur Strukturbestimmung Kristalle, in denen ein Individuum dominierte.

Die Beugungsbilder von zwei verschiedenen Tetrazen-Zwillingskristallen wurden, mit eingeschaltetem Integrationsmechanismus an der Kamera, auf Filmen als Schwärzungen registriert. Wenn nötig, wurden von einer Schicht mehrere Aufnahmen mit unterschiedlichen Belichtungszeiten angefertigt („multiple exposure technique“) [10]. Zur photometrischen Messung der Schwärzungen der

Reflexe hkl (mit $l = 0, 1, 2, 3$) benutzten wir das Mikrodensitometer II-E der Firma Enraf-Nonius, Delft. Bei der Auswertung der Aufnahmen bestimmten wir zunächst das Größenverhältnis der Zwillingsindividuen für die beiden Kristalle an jeweils 50 ausgewählten Reflexen, das sich zu 1:2,13 bzw. 1:3,99 ergab. Die so erhaltenen Zwillingsfaktoren erlaubten bei überlagerten Reflexen — durch vergleichende Rechnungen zwischen den beiden Kristallen — die Reflexintensitäten eindeutig zu bestimmen. Nach Anskalierung der beiden Datensätze erhielten wir 557 unabhängige Intensitäten, wovon 85 aus Überlagerungen berechnet und 89 geschätzt wurden. Weiterhin sind 49 Reflexe enthalten, die als „nicht beobachtet“ einzustufen sind und bei der Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt wurden. Für alle Intensitäten wurde eine LP-Korrektur durchgeführt.

Strukturbestimmung

Von den vier Molekülen N₄H₄ in der Elementarzelle nehmen in der Raumgruppe P $\bar{1}$ entweder zwei allgemeine Lagen oder alle vier Moleküle spezielle Lagen (Inversionszentren) ein. Die in jedem Fall zu ermittelnden Ortskoordinaten für acht Stickstoffatome lassen sich ohne Schwierigkeiten über Pattersonmethoden [10] (Verwendung der Maxima in der Nähe des Ursprungs) oder über direkte Methoden [11] erhalten. Die identischen Strukturmodelle ergeben mit isotropen Temperaturfaktoren für die Stickstoffatome einen Zuverlässigkeitsfaktor $R = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$ von 0,19. Die azentrische Raumgruppe kann durch vergleichende Rechnung ausgeschlossen werden. Die dreidimensionale Fourier-Synthese zeigt, daß das Atom N(7) auf zwei Lagen zu je 50% verteilt ist und gesplittet werden muß (N(71) und N(72)). Der Gütefaktor verbessert sich hierdurch zu $R = 0,16$. Die fehlenden acht Wasserstoffatome lassen sich aus einer Differenz-

Tabelle 2. Die Ortskoordinaten, die u_{ij} -Werte ($\times 10^3$) des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{12}hka^*b^* + 2u_{13}hla^*c^* + 2u_{23}klb^*c^*)]$ und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von N₄H₄. Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ wurden für N(2), N(4), N(6), N(8) nach Hamilton aus den u_{ij} -Werten berechnet

	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{12}	u_{13}	u_{23}	B[10 ⁴ pm ²]
N(2)	0,1431(8)	0,144(1)	0,842(2)	20(4)	26(4)	20(5)	-3(3)	-11(4)	0(4)	1,9(3)
N(4)	0,1426(8)	0,639(1)	0,734(2)	19(4)	29(5)	20(5)	7(4)	-14(4)	-5(4)	1,9(3)
N(6)	0,3489(8)	-0,015(1)	0,313(2)	30(4)	31(5)	24(6)	14(4)	-11(4)	5(4)	2,2(3)
N(8)	0,3577(8)	0,512(1)	0,220(2)	26(5)	34(5)	19(5)	9(4)	-3(4)	-8(4)	2,2(3)

	x	y	z	B[10 ⁴ pm ²]
N(1)	0,0545(7)	0,052(1)	0,064(2)	1,8(2)
N(3)	0,0443(10)	0,560(2)	0,459(3)	4,0(3)
N(5)	0,4483(8)	0,008(1)	0,565(2)	2,7(2)
N(71)	0,485(2)	0,475(2)	0,187(5)	1,3(3) ^{a)}
N(72)	0,453(2)	0,530(2)	-0,033(5)	1,1(3) ^{a)}
H(21)	0,0908(8)	0,149(1)	0,638(2)	4,7(8) ^{b)}
H(22)	0,1950(8)	0,286(1)	0,962(2)	4,7(8)
H(41)	0,1047(8)	0,657(1)	0,960(2)	4,7(8)
H(42)	0,1861(8)	0,776(1)	0,681(2)	4,7(8)
H(61)	0,2810(8)	0,057(1)	0,414(2)	4,7(8)
H(62)	0,3796(8)	0,028(1)	0,101(2)	4,7(8)
H(81)	0,3251(8)	0,624(1)	0,160(2)	4,7(8)
H(82)	0,3830(8)	0,545(1)	0,465(2)	4,7(8)

a) Besetzung dieser Lage: 50%

b) Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden gemeinsam verfeinert

fouriersynthese entnehmen und auf strukturechemisch sinnvolle Lagen verfeinern. Im Hinblick auf die geringe Anzahl von Reflexen werden sie jedoch mit einem festen N—H-Abstand von 102 pm und einem H—N—H-Winkel von 109,8° (Mittelwerte) an die zugehörigen Stickstoffatome „angebunden“ und zusammen mit diesen als starre Gruppe verfeinert. Um ein vertretbares Reflex/Parameter-Verhältnis beizubehalten, ordneten wir nur den Stickstoffatomen N(2, 4, 6, 8) anisotrope Temperaturfaktoren zu. Als endgültiger Gütefaktor ergibt sich bei Gleichgewichtung aller Reflexe R zu 0,12. Der günstige molare Absorptionskoeffizient $\mu = 7,8 \text{ cm}^{-1}$ sowie die Kristallform erübrigten eine Absorptionskorrektur.

In der Tab. 2 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Ein Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Strukturparametern und den berechneten kann eingesehen werden [7]. Letzteren liegen die Daten von Tab. 2 sowie die Atomformfaktoren für die neutralen Atome N und H des SHELX-Systems [12] zugrunde.

Diskussion

Die Kristallstruktur von Tetrazen-(2) baut sich aus vier unabhängigen Molekülen auf, die mit ihren Schwerpunkten auf Inversionszentren liegen. Auf das triklone System bezogen ergibt sich ein allseits flächenzentriertes Gitter, wobei die Ebene (010) einer verzerrten hexagonal dichtesten Schichtanordnung von Molekülschwerpunkten am nächsten kommt (vgl. Abb. 5). Da die Moleküle alle gewinkelt sind und teilweise starke Wasserstoffbrücken zwischen ihnen auftreten, ist ihre Anordnung von einer idealen Kugelpackung recht weit entfernt. Im folgenden erörtern wir in getrennten Abschnitten die Molekülstruktur des Tetrazens, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und die Zwillingsbildung.

Die Molekülstruktur von Tetrazen-(2)

In Tab. 3 ist die Gesamtheit der intramolekularen Abstände und Winkel für die vier unabhängigen Tetrazeinheiten zusammengestellt. Während die einzelnen Abstände auf Grund der relativ großen Ungenauigkeiten kein zuverlässiges Bild vom Tetrazenmolekül abgeben, ist ein aus den vier Einheiten gemitteltes Molekül wesentlich aussagekräftiger (Abb. 2).

Das Molekül N_4H_4 besitzt die Punktsymmetrie $C_{2v}(\bar{1})$. An eine mittlere Diazen-(Azo-)Gruppe sind in trans-Stellung zwei Aminoheiten gebunden. Wie weiterhin aus Abb. 2 zu entnehmen, befinden sich die Aminostickstoffatome an der Spitze von trigonalen Pyramiden. Der mittlere Winkel an der Spitze beträgt 109,5° und legt somit nahe, daß die Aminostickstoffatome streng sp^3 -hybridisiert sind. Dieser Befund steht im Gegensatz zu bekannten Tetrazen-Derivaten, wie Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen [3] oder 1,4-Bis(N-ethyl-1,2-dihydrobenzthiazol-2-yliden) [13], in denen die endständigen Stickstoffatome jeweils trigonal planar koordiniert, also sp^2 -hybridisiert sind. Die unterschiedlichen Strukturen von Tetrazen und den beiden genannten Derivaten haben auch eine direkte Auswirkung auf

Tabelle 3 Intramolekulare Abstände [pm] und Winkel [°] im Tetrazen-(2)
(Gestrichene Atome sind mit ungestrichenen durch die Inversion verknüpft. Die Standardabweichungen in Klammern berücksichtigen die Ungenauigkeit in den Lageparametern)

N(1) -N(1') : 120(1)	N(1') -N(1) -N(2) : 113,2(5)
N(3) -N(3') : 116(2)	N(3') -N(3) -N(4) : 105,5(6)
N(5) -N(5') : 121(2)	N(5') -N(5) -N(6) : 107,2(5)
N(71) -N(71') : 128(4)	N(71') -N(71) -N(8) : 108,4(9)
N(72) -N(72') : 120(3)	N(72') -N(72) -N(8) : 108,4(9)
N(1) -N(2) : 143(1)	H(21) -N(2) -N(1) : 112,1(5)
N(3) -N(4) : 144(1)	H(22) -N(2) -N(1) : 107,8(4)
N(5) -N(6) : 142(1)	H(41) -N(4) -N(3) : 116,7(5)
N(71) -N(8) : 143(2)	H(42) -N(4) -N(3) : 97,1(5)
N(72) -N(8) : 145(2)	H(61) -N(6) -N(5) : 106,9(5)
	H(62) -N(6) -N(5) : 119,4(5)
	H(81) -N(8) -N(71) : 124,7(8)
	H(82) -N(8) -N(71) : 93,0(8)
	H(81) -N(8) -N(72) : 89,5(8)
	H(82) -N(8) -N(72) : 125,5(7)

Diederwinkel

N(1') -N(1) -N(2) / H(21) -N(2) -N(1) : 18,8
N(3') -N(3) -N(4) / H(41) -N(4) -N(3) : 38,2
N(5') -N(5) -N(6) / H(62) -N(6) -N(5) : 18,0
N(71') -N(71) -N(8) / H(81) -N(8) -N(71) : 32,7
N(72') -N(72) -N(8) / H(82) -N(8) -N(72) : 40,1

Mittelwert	27,9
N(1') -N(1) -N(2) / H(22) -N(2) -N(1) : 139,9	
N(3') -N(3) -N(4) / H(42) -N(4) -N(3) : 154,3	
N(5') -N(5) -N(6) / H(61) -N(6) -N(5) : 157,2	
N(71') -N(71) -N(8) / H(82) -N(8) -N(71) : 148,6	
N(72') -N(72) -N(8) / H(81) -N(8) -N(72) : 154,6	
Mittelwert	151,0

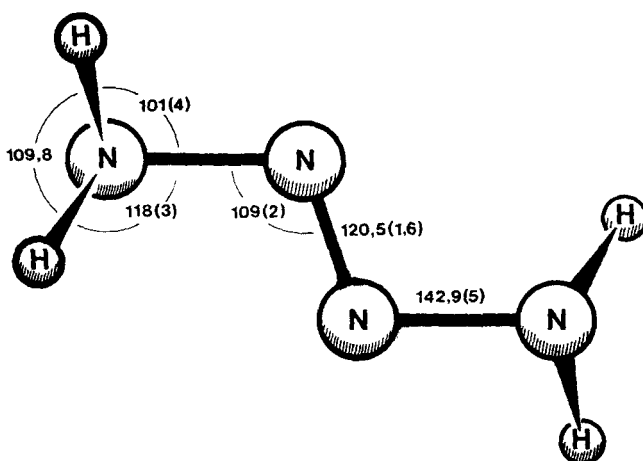


Abb. 2 Das aus den vier unabhängigen Einheiten (Positionsparameter) gemittelte Tetrazenmolekül. Die Standardabweichung bezieht sich auf den mittleren quadratischen Fehler des Mittelwertes

die Bindungslängen im Molekül. Während in den Derivaten relativ langen N—N-Doppelbindungsabständen (126,8(7) pm [3] und 125,7(4) pm [13]) relativ kurze N—N-Einfachbindungen (139,4(5) [3] und 140,4(4) pm [13]) gegenüberstehen, sind die entsprechenden Abstände im Tetrazen (Tab. 3 und Abb. 2) wesentlich unterschiedlicher. Die Hybridisierung an den endständigen Stickstoffatomen wirkt sich demnach auf die Bindungslängen direkt aus (vgl. Diskussion in Lit. [3]). Nimmt man Referenzabstände zu Hilfe [3, 6], so liegen im Tetrazen N—N-Einfachbindungen und eine N—N-Doppelbindung isoliert nebeneinander vor. Der N—N—N-Winkel ist mit 108,6° verhältnismäßig klein: wie die Beispiele in Tab. 4 nahelegen, besteht offenbar ein Zusammenhang zwischen dem Winkel N=N—X in Diazensystemen und der Elektronegativität des Liganden X. Je elektronegativer der Ligand, umso kleiner ist der angesprochene Bindungswinkel. Man ist versucht, diesen Effekt der Polarisierung in der N—X-Bindung zuzuschreiben, was zu einem Elektronenabzug in Richtung X und damit zu einer vermehrten stereochemischen Aktivität der einsamen Elektronenpaare an den Diazenstickstoffatomen führen sollte. Die direkte Folge ist die Verkleinerung des N—N—X-Winkels (vgl. auch Lit. [16]). Weniger ausgeprägt als beim Bis(trimethylsilyl)diimin [6] scheint auch beim Tetrazen-(2) der kurze Doppelbindungsabstand in direktem Zusammenhang mit der Zersetzlichkeit der Verbindung zu stehen: bei der Thermolyse von N₄H₄ entsteht wie bei (CH₃)₃SiN=NSi(CH₃)₃ folgerichtig das Distickstoffmolekül [1].

Tabelle 4 Der N=N-Abstand [pm] und die N—N—X-Winkel [°] in verschiedenen Diazensystemen nach Röntgenstrukturanalyse

trans-X—N=N—X	N=N	N—N—X
Me ₃ Si—N=N—SiMe ₃ [6]	117,1(7)	120(4)
Ph—N=N—Ph [14]	124,3(3)	113,6(2)
(Me ₃ Si) ₂ N—N=N—N(SiMe ₃) ₂ [3]	126,8(7)	112,4(4)
(R)N—N=N—N(R) [13]	127,7(4)	110,6(3)
H ₂ N—N=N—NH ₂ (diese Arbeit)	121(1)	108,5(1,6)
F—N=N—F ^{a)} [15]	123,0(3)	105,5(2)

^{a)} Mit Elektronenbeugung in der Gasphase

Me = Methyl, Ph = Phenyl, (R) = N-Ethyl-1,2-dihydrobenzthiazol-2-yliden

Die Konformation der NH₂-Gruppen in Bezug auf die Molekülebene, die durch die vier äquiplanaren Stickstoffatome definiert ist, ist erstaunlicherweise für alle Moleküle völlig einheitlich, wie aus den Diederwinkeln von Tab. 3 zu ersehen. Diese Tatsache ist besonders im Hinblick auf die intermolekularen Wechselwirkungen (siehe folgenden Abschnitt) hervorzuheben und zeigt, daß der gefundenen Konformation offenbar hohe Stabilität zukommt. Wie die Mittelwerte der Diederwinkel von 27,9 und -29,0° (151,0°) (Tab. 3) anzeigen, steht die den H—N—H-Winkel teilende Spiegelebene nahezu orthogonal zur oben definierten Molekülebene (Abb. 2 u. 3). Man kann diese Anordnung, in Anlehnung an Konformationen

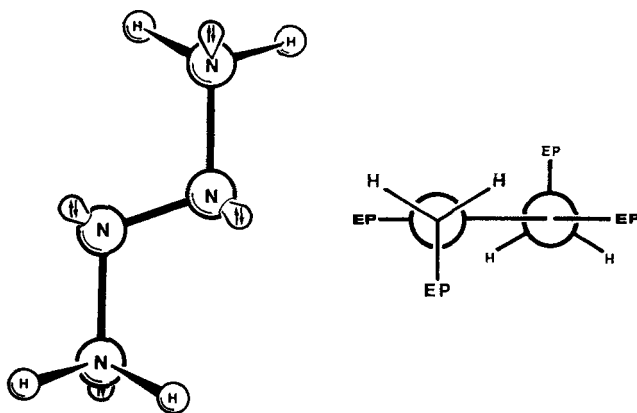


Abb. 3 Skizze des Tetrazenmoleküls unter Berücksichtigung der einsamen Elektronenpaare (EP) und Newman-Projektionen entlang den H_2N-N bzw. $N-NH_2$ -Bindungen

wie man sie bei Wasserstoffperoxid [17] oder Hydrazin [18] findet, als „pseudo-gauche“ bezeichnen. Wie bei letzteren Molekülen, stehen nämlich im Tetrazen-(2) die einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen, die durch eine Einfachbindung verknüpft sind, bei Projektion orthogonal zueinander. In Abb. 3 sind die Verhältnisse an Hand einer Newman-Projektion skizziert (im Gegensatz zu H_2O_2 oder H_4N_2 befinden sich im N_4H_4 die einsamen Elektronenpaare in unterschiedlich hybridisierten Orbitalen: sp^2 am Diazenstickstoff- und sp^3 am Aminstickstoffatom).

Wie beim Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen [3] bewirkt die asymmetrische Koordination der Diazenstickstoffatome (beim Blick entlang der H_2N-N -Bindung) ein Verdrehen der H_2N -Gruppe gegenüber der $N-N$ -Einfachbindung. Die beiden $H-N-N$ -Winkel sind, wie aus Abb. 2 ersichtlich, stark unterschiedlich, wobei der größere Winkel durch dasjenige Wasserstoffatom hervorgerufen wird, das der Diazengruppe am nächsten zu liegen kommt. Beim silylierten Derivat des Tetrazens [3] konnten wir zeigen, daß die stereochemischen Ursachen für die Verdrehung die einsamen Elektronenpaare an den Diazenstickstoffatomen darstellen. Beim vorliegenden Molekül N_4H_4 kann man eine analoge Analyse der Nachbarschaftsverhältnisse der Diazenstickstoffatome nur unter Berücksichtigung der intermolekularen Bindungen (siehe folgendes Kapitel) durchführen. Analysiert man sämtliche Wasserstoffatome in der Umgebung der sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome in Bezug auf gleichen minimalen Abstand zu letzteren und mittelt über die vier Moleküle in der Elementarzelle, so findet man, daß die so ermittelten stereochemisch wirksamen Zentren nicht genau mit den Lagen der Stickstoffatome zusammenfallen. Sie befinden sich in $39(3)$ pm Abstand von diesen Atomen auf einem Vektor, der innerhalb der N_4 -Molekülebene verläuft und mit der $N-N$ -Einfachbindung einen Winkel von $120(3)^\circ$ einschließt (Winkel zur $N-N$ -Doppelbindung $131(3)^\circ$). Der so bestimmte geometrische Ort kann als Ladungs-

schwerpunkt des einsamen Elektronenpaares am Diazenstickstoffatom angesehen werden, wobei die Übereinstimmung mit den Gegebenheiten beim Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen ganz überraschend ist [3].

Betrachtet man die Molekülstruktur von trans-Tetrazen-(2) im Zusammenhang, so folgt, daß geometrische Details im wesentlichen durch die einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen bestimmt werden. Die im Festkörper für alle Moleküle bestimmte „pseudo-gauche“-Konformation erscheint uns (wegen ihrer Ausschließlichkeit) auch für das freie Molekül relevant. Es überrascht nicht, daß die pyramidal koordinierten Stickstoffatome im Kristall über die einsamen Elektronenpaare Anlaß zu Wasserstoffbrückenbindungen geben.

Die intermolekularen Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von Tetrazen-(2)

Die vergleichbare Dichte von Tetrazen-(2) ($D_x = 1,40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) mit ionischen Stickstoffwasserstoffen wie Ammoniumazid ($1,325 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) und Hydrazoniumazid ($1,40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) [9] weist bereits auf Wasserstoffbrücken im Kristall hin. Das sich ausbildende zwischenmolekulare Netzwerk von $\text{N} \cdots \text{H} - \text{N}$ -Brücken im Tetrazen-Kristall ist in Abb. 4 dargestellt. Bereits vor Ankopplung der Wasserstoffatome an die zugehörigen Aminstickstoffatome (während der Verfeinerung) konnten wir feststellen, daß alle Wasserstoffbrücken stark asymmetrisch sind.

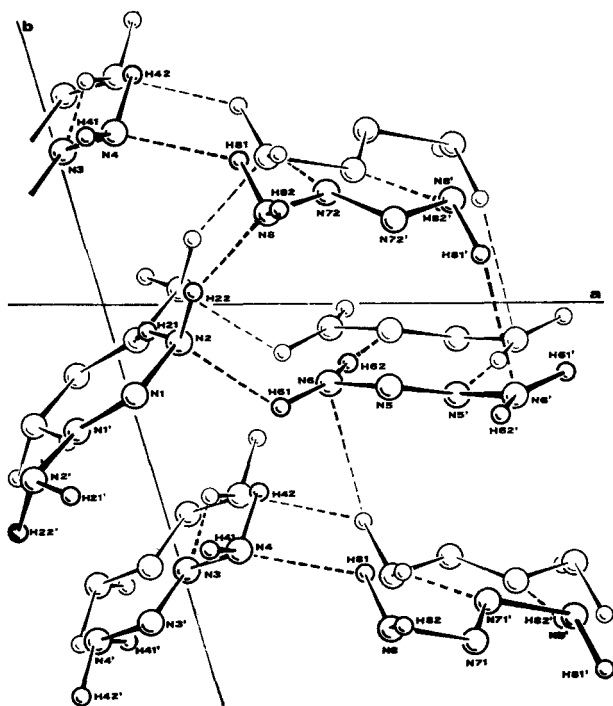


Abb. 4 Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von Tetrazen-(2)

Tabelle 5 Intermolekulare Abstände [pm] und Winkel [°] im N_4H_4 -Festkörper. Atome, die in z-Richtung um eine Elementarzelle über oder unter dem Ausgangsatom liegen, werden als $N^{\pm c}$ bezeichnet

N(2) ...N(1 ^{-c}): 326(2)	H(21) ...N(1 ^{-c}) 236(2)	N(2) —H(21) ...N(1 ^{-c}) 147(1)
N(3) ...N(4 ^{-c}) 331(2)	H(41 ^{-c})...N(3) 236(2)	N(4 ^{-c})—H(41 ^{-c})...N(3) 153(1)
N(6) ...N(5 ^{-c}) 332(2)	H(62) ...N(5 ^{-c}) 234(2)	N(6) —H(62) ...N(5 ^{-c}) 160(1)
N(72) ...N(8 ^{-c}) 324(2)	H(82 ^{-c})...N(72) 225(2)	N(8 ^{-c})—H(82 ^{-c})...N(72) 164(1)
N(71')...N(8 ^{-c}) 311(2)	H(82 ^{-c})...N(71') 220(2)	N(8 ^{-c})—H(82 ^{-c})...N(71') 150(1)
<hr/>		
N(2) ...N(8) 303(2)	H(22) ...N(8) 207(2)	N(2) —H(22) ...N(8) 157(1)
N(4) ...N(6) 353(2)	H(42) ...N(6) 263(2)	N(4) —H(42) ...N(6) 147(1)
N(6 ^{-c})...N(2) 331(2)	H(61 ^{-c})...N(2) 237(2)	N(6 ^{-c})—H(61 ^{-c})...N(2) 152(1)
N(8) ...N(6) 333(2)	H(81) ...N(6) 246(2)	N(8) —H(81) ...N(6) 145(1)
N(8) ...N(4 ^{-c}) 342(2)	H(81) ...N(4 ^{-c}) 263(2)	N(8) —H(81) ...N(4 ^{-c}) 134(1)

Sie liegen in einem Bereich von $N \cdots N = 303\text{--}342$ pm bzw. $N \cdots H = 207$ bis 263 pm. Die kürzesten Abstände gehen auf nur leicht gewinkelte Brücken zurück, während bei den längeren meist mehrere Zentren beteiligt sind (Tab. 5 und Abb. 4). Der kleinste intermolekulare $N \cdots N$ -Abstand (303 pm) wird zwischen den Atomen N(2) und N(8) gefunden und ist für eine molekulare Wasserstoffbrücke außergewöhnlich kurz (NH_3 : 338 pm [19], N_2H_4 : 319—330 pm [18]); er ist vergleichbar mit Abständen in ionischen Aziden (NH_4N_3 : 297 pm [8], $N_2H_5N_3$: 290 pm [9]). In der Kristallstruktur von Tetrazen-(2) lassen sich Brücken unterscheiden, die nur zwischen sp^3 -hybridisierten Stickstoffatomen auftreten und solchen, an denen auch die Diazenstickstoffatome beteiligt sind (Tab. 5). Letztere treten ausschließlich in Richtung [001] zwischen translatorisch gleichen Molekülen auf (Abb. 4); sie lassen sich zur Bestimmung des Ladungsschwerpunktes des einsamen Elektronenpaares an den Diazenstickstoffatomen mit benutzen (s. „Molekülstruktur“). Durch statistische Lageverteilung von N(7) auf N(71) und N(72) kommt es zu besonders kurzen Brückenbindungen (Tab. 5). Eine alternierende Abfolge von N(71) und N(72) in Richtung [001] ist also mit einem Energiegewinn verknüpft!

Kristallstruktur und Zwillingsbildung bei Tetrazen-(2)

Nach BUEGGER [20] ist die Zwillingsbildung von Kristallen eng an besondere energetische Voraussetzungen geknüpft. In Abb. 5 haben wir versucht, die beiden Zwillingsindividuen von Tetrazen-(2) zeichnerisch nebeneinander darzustellen. Es fällt auf, daß die Vorzugsrichtung der gewinkelten N_4H_4 -Moleküle entweder fast ideal mit der [010]-Achse des einen oder des anderen Zwillingsindividuums zusammenfällt. Um von der ursprünglichen Zelle zur Zwillingszelle zu gelangen, muß man nur einen Stapelfehler in $[101]$ Richtung zulassen. Eine gleichzeitige

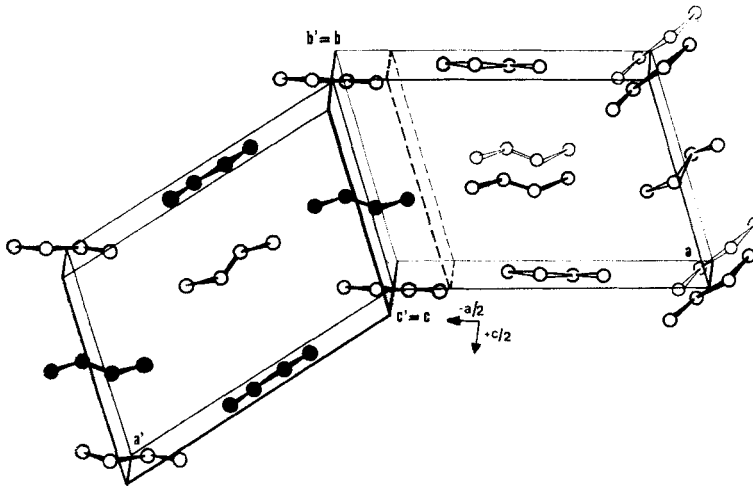


Abb. 5 Die Anordnung der Zwillingsindividuen bei Kristallen von Tetrazen-(2), dargestellt an den zugehörigen Elementarzellen. Nur die Stickstoffatome sind gezeichnet

Verschiebung der Moleküle in $1/2, 0, 1/2$ und $1/2, 1/2, 0$ nach $0, 0, 1$ bzw. $0, 1/2, 1/2$ in einem Individuum führt auf Lagen, die nahezu identisch mit denen des anderen Individuums sind.

Sämtliche Berechnungen wurden auf der Anlage ICL 1906 der Techn. Universität Braunschweig unter Benutzung des SHELX-Programmsystems [12] durchgeführt. Dem Fonds der Chemie und der Hoechst AG danken wir für die gewährte Unterstützung.

Literatur

- [1] N. WIBERG, H. BAYER u. H. BACHHUBER, *Angew. Chem.* **87**, 202 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 177 (1975).
- [2] N. WIBERG u. W. UHLENBROCK, *Angew. Chem.* **82**, 47 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 70 (1970).
- [3] M. VEITH, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 678 (1975).
- [4] J. KRONER, N. WIBERG u. H. BAYER, *Angew. Chem.* **87**, 203 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 178 (1975).
- [5] R. AHLRICHS, *Theoretische Chemie, Universität Karlsruhe, Privatmitteilung.*
- [6] M. VEITH u. H. BÄRNIGHAUSEN, *Acta Crystallogr.* **B 30**, 1806 (1974).
- [7] G. SCHLEMMER, *Dissertation, TU Braunschweig 1982.*
- [8] E. PRINCE u. D. S. CHOI, *Acta Crystallogr.* **B 34**, 2606 (1978).
- [9] G. CHIGLIEN, J. ETIENNE, S. JAULMES u. P. LARUELLE, *Acta Crystallogr.* **B 30**, 2229 (1974).
- [10] M. J. BUEGER, *X-Ray Crystallography*, John Wiley & Sons, London 1958.
- [11] P. MAIN, S. HULL, L. LESSINGER, G. GERMAIN, J.-P. DECLERQ u. M. M. WOOLFSON (1978), Multan 78-Computer Program.
- [12] G. M. SHELDRIK (1976). *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, England.
- [13] R. ALLMANN, *Acta Crystallogr.* **22**, 246 (1967).

- [14] C. J. BROWN, Acta Crystallogr. **21**, 146 (1966).
- [15] R. K. BOHN u. S. H. BAUER, Inorg. Chem. **6**, 309 (1967).
- [16] H. OBERHAMMER, R. C. KUMAR, G. D. KNERR und J. M. SHREEVE, Inorg. Chem. **20**, 3871 (1981).
- [17] W. R. BUSING u. H. A. LEVY, J. Chem. Phys. **42**, 3054 (1965).
- [18] R. L. COLLIN u. W. N. LIPSCOMB, Acta Crystallogr. **4**, 10 (1951); F. G. BAGLIN, S. F. BUSH u. J. R. DUBIG, J. Chem. Phys. **47**, 2104 (1967).
- [19] I. OLOVSON u. D. H. TEMPLETON, Acta Crystallogr. **12**, 832 (1959).
- [20] M. J. BUEGGER, Amer. Mineral. **30**, 469 (1945).

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1982.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. VEITH und Dr. G. SCHLEMMER, Inst. f. Anorg. Chemie d. TU,
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig