

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, LI<sup>1)</sup>

## Kristall- und Molekülstruktur von *N,N,N',N'-Tetraaminopiperazindium-bis(azid)*

Johann Lex und Karl-Heinz Linke\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,  
Greinstr. 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 15. Dezember 1975

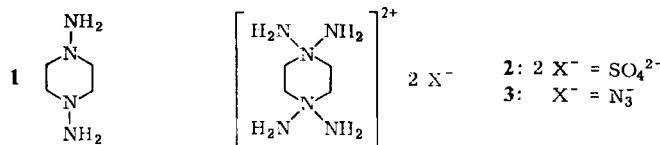
Die Struktur der Titelverbindung 3 wurde durch eine Röntgenanalyse bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Der sechsgliedrige Heterocycle des Dikations liegt in der Sesselkonformation vor. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel dieses ersten röntgenographisch untersuchten Triazanium-Salzes sowie im Kristall auftretende  $\text{NH}_2 \cdots \text{N}_3$ -Wasserstoffbrücken werden diskutiert.

**Contributions to the Chemistry of Hydrazine and its Derivatives, LI<sup>1)</sup>**

**Crystal and Molecular Structure of *N,N,N',N'-Tetraaminopiperazindium Bis(azide)***

The structure of the title compound 3 was determined by X-ray analysis. The compound crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$ . The six-membered heterocycle of the dication exists in chair-conformation. Bond lengths, bond angles, and dihedral angles of this first triazanium salt investigated by X-ray diffraction as well as the  $\text{NH}_2 \cdots \text{N}_3$  hydrogen bonds in the crystal are discussed.

Im Rahmen unserer Untersuchungen auf dem Gebiet der Triazaniumverbindungen stellten wir vor einiger Zeit u. a. *N,N,N',N'-Tetraaminopiperazindium-bis(azid)* (3)<sup>2)</sup> dar. Die Synthese erfolgte durch erschöpfende Aminierung von *N,N'-Diaminopiperazin* (1) mit dem Natriumsalz der Hydroxylamin-O-sulfonsäure,  $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{Na}$ , zum *N,N,N',N'-Tetraaminopiperazindium-sulfat* (2), das mit Bariumazid 3 ergab.



Als Beweis für die angegebene Strukturformel dieses Bis(triazanium)-bis(azids) dienten IR-Spektren<sup>2)</sup> und der Reaktionsweg, da das Aminierungsreagenz am Stickstoffatom mit der größten Basizität angreifen dürfte ( $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion).

<sup>1)</sup> L. Mitteil.: K.-H. Linke und W. Brandt, Angew. Chem. 87, 671 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 643 (1975).

<sup>2)</sup> K.-H. Linke und R. Turley, Angew. Chem. 83, 884 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 813 (1971).

Durch die Strukturanalyse von 3 sollte die Existenz organylsubstituierter Triazanium-Ionen erstmals röntgenographisch nachgewiesen und die Strukturparameter der besonders im Hinblick auf den hohen Stickstoffgehalt und die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse an den Stickstoffatomen interessanten Verbindung eindeutig bestimmt werden.

## 1. Durchführung der Strukturbestimmung

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen sowie Diffraktometermessungen.

3 kristallisiert aus Äthanol/Wasser im monoklinen Kristallsystem mit  $a = 6.407(7)$  Å,  $b = 10.787(9)$  Å,  $c = 7.797(8)$  Å und  $\beta = 105.2(1)^\circ$ ;  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.483$  g/cm<sup>3</sup>,  $d_{\text{exp.}} = 1.478$  g/cm<sup>3</sup> (Schwebemethode). Die Auswertung der systematischen Auslösungen ergab die Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $0k0$ -Reflexe nur mit  $k = 2n + 1$ ,  $h0l$ -Reflexe nur mit  $l = 2n + 1$ ).

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurde ein Kristall mit den ungefährten Abmessungen  $0.2 \times 0.2 \times 0.3$  mm auf einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (STADI 2 der Firma Stoe) bis  $\Theta = 30^\circ$  in den Schichten  $hkl$  mit  $0 \leq k \leq 8$  vermessen (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 1.431$  cm<sup>-1</sup>, Graphitmonochromator, Integralmessung,  $2\Theta-\omega$ -Scan). Die Intensitäten der in diesem Bereich beobachteten 1192 kristallographisch unabhängigen Reflexe wurden in Strukturfaktoren umgerechnet (Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur). Die Berechnungen erfolgten auf den Rechenanlagen IBM 370/165 der Kernforschungsanlage Jülich und CYBER 72/76 (Control Data) des Rechenzentrums der Universität zu Köln.

Die Struktur von 3 wurde mit dem Programmsystem X-RAY 70<sup>3)</sup> gelöst. Zur Phasenbestimmung nach der Direktmethode diente das Programm PHASDT<sup>4)</sup>. Drei unabhängigen Reflexen wurde zur Ursprungsfestlegung ein willkürliches Vorzeichen zugewiesen. Durch Permutation dreier weiterer Vorzeichen gelang die Bestimmung der Vorzeichen der 200 größten normierten Strukturfaktoren. Eine mit diesen normierten Strukturfaktoren gerechnete Fourier-Synthese zeigte in den größten Elektronendichtheimaxima alle Atomlagen außer denen der Wasserstoffatome. Die anschließende isotrope Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (ORFLS-Programm mit voller Matrix) konvergierte bei  $R = 0.142$  ( $R = \sum |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}| / \sum |F_{\text{obs}}|$ ). Durch die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren konnte die Struktur bis zu einem  $R$ -Wert von 0.095 verfeinert werden. Die danach durchgeführte Differenz-Fourier-Synthese ermöglichte die Lokalisierung sämtlicher acht Wasserstoffatome in der asymmetrischen Einheit. Bei der allgemeinen vierzähligen Punktlage in Raumgruppe  $P2_1/c$  und einer Zellbesetzung von 2 brauchten nur die Atomparameter eines halben Kations und eines Anions unabhängig voneinander bestimmt zu werden. Eine weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Stickstoff- und Kohlenstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome führte schließlich unter Berücksichtigung aller 1192 gemessenen Reflexe zu einem  $R$ -Wert von 0.076.

Die Atomformfaktoren für Kohlenstoff und Stickstoff wurden den International Tables for X-Ray Crystallography<sup>5)</sup> entnommen, die für Wasserstoff der Arbeit von Stewart, Davidson und Simpson<sup>6)</sup>. Den äußeren und mittleren Stickstoffatomen der Azid-Ionen wurden in Anlehnung an Pringle und Noakes<sup>7)</sup> die Ladungen  $-0.8$  bzw.  $+0.6$  zugeordnet.

<sup>3)</sup> X-RAY 70, Program System for X-Ray Crystallography, Modification of the University of Maryland, X-RAY 67 System for IBM and CDC 3300, Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I, München.

<sup>4)</sup> K. Zechmeister und W. Hoppe, Z. Kristallogr. 132, 458 (1970).

<sup>5)</sup> International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham 1962.

<sup>6)</sup> R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. Chem. Phys. 42, 3175 (1965).

<sup>7)</sup> G. E. Pringle und D. E. Noakes, Acta Crystallogr., Sect. B 24, 262 (1968).

## 2. Ergebnisse der Strukturbestimmung

Die ermittelten Bindungslängen und Bindungswinkel sind der schematischen Darstellung in Abb. 1 zu entnehmen (nicht eingetragene Bindungswinkel: N1–N2–C2 106.5°, N3–N2–C1 109.2°, N2–C1–H5 104.4°, C2’–C1–H6 98.1°, N2–C2–H7 109.7°, C1’–C2–H8 106.9°). Abb. 2 zeigt die räumliche Lage der Bis(triazanium)-Kationen und der Azid-Anionen in der Elementarzelle. Die Torsionswinkel, Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 1–3 angeführt. Eine Tabelle mit den beobachteten Strukturfaktoren ( $F_o$ ) und den berechneten ( $F_c$ ) wird auf Wunsch zugesandt.

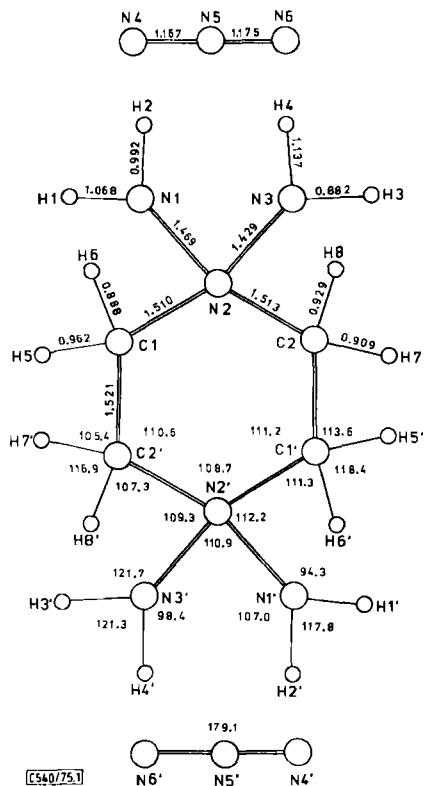


Abb. 1. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] im *N,N,N',N'*-Tetraaminopiperazindium-bis(azid) (3). Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel:  $\sigma_{\text{N}-\text{N}}$ : 0.003 bis 0.004  $\text{\AA}$ ,  $\sigma_{\text{C}-\text{N}}$ : 0.003  $\text{\AA}$ ,  $\sigma_{\text{C}-\text{C}}$ : 0.004  $\text{\AA}$ ,  $\sigma_{\text{N}-\text{H}}$ : 0.036 bis 0.057  $\text{\AA}$ ,  $\sigma_{\text{C}-\text{H}}$ : 0.027 bis 0.043  $\text{\AA}$ ,  $\sigma_{\text{N}-\text{N}-\text{N}}$ : 0.3°,  $\sigma_{\text{N}-\text{N}-\text{C}}$ : 0.2°,  $\sigma_{\text{N}-\text{N}-\text{H}}$ : 1.9 bis 3.1°,  $\sigma_{\text{N}-\text{C}-\text{H}}$ : 1.5 bis 2.2°,  $\sigma_{\text{C}-\text{C}-\text{H}}$ : 1.7 bis 2.7°,  $\sigma_{\text{H}-\text{N}-\text{H}}$ : 3.0 bis 4.2°,  $\sigma_{\text{H}-\text{C}-\text{H}}$ : 2.6 bis 2.9°



Abb. 2. Räumliche Lage der Bis(triazanium)-Kationen und Azid-Anionen von 3 in der Elementarzelle (Stereoskopische Abbildung)

Tab. 1. Torsionswinkel von 3 (vgl. Abb. 1, Blickrichtung vom zweiten zum dritten Atom, positive Winkel im Uhrzeigersinn)

N1 - N2 - C1 - C2'	175.6°	N2 - C1 - C2' - N2'	59.3°
N1 - N2 - C2 - C1'	-178.8°	C1 - C2' - N2' - C1'	-57.7°
N3 - N2 - C1 - C2'	61.0°	C2' - N2' - C1' - C2	58.1°
N3 - N2 - C2 - C1'	-61.3°		

Tab. 2 (links). Atomkoordinaten von 3 (Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle)

Tab. 3 (rechts). Temperaturfaktoren definiert durch  $T = \exp[-2\pi^2 \cdot 10^{-4} (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$  bzw.  $\exp[-2\pi^2 \cdot 10^{-4} U(2\sin\theta/\lambda)^2]$ 

	x	y	z	u bzw. $u_{11}$	$u_{22}$	$u_{33}$	$u_{12}$	$u_{13}$	$u_{23}$
N1	0.36906 (35)	0.36355 (26)	0.76451 (29)	N1 290 (10)	263 (18)	299 (10)	-40 (9)	121 (7)	22 (9)
N2	0.45724 (28)	0.45830 (21)	0.66776 (23)	N2 180 (8)	123 (15)	176 (7)	-3 (7)	78 (6)	11 (7)
N3	0.56568 (33)	0.55333 (25)	0.78545 (27)	N3 255 (9)	223 (17)	242 (9)	8 (9)	73 (7)	-20 (8)
N4	0.85943 (39)	0.43722 (28)	0.11061 (33)	N4 415 (13)	482 (21)	449 (13)	97 (12)	212 (11)	56 (12)
N5	0.95081 (31)	0.34558 (23)	0.04465 (26)	N5 239 (9)	174 (16)	255 (8)	19 (8)	95 (7)	8 (8)
N6	1.04269 (42)	0.27457 (30)	-0.02366 (34)	N6 481 (15)	470 (22)	454 (14)	69 (13)	149 (11)	-30 (13)
C1	0.28452 (34)	0.51644 (27)	0.51976 (29)	C1 186 (9)	189 (19)	219 (9)	21 (8)	83 (7)	-11 (9)
C2	0.61802 (38)	0.39307 (28)	0.58733 (31)	C2 245 (10)	235 (20)	239 (10)	38 (10)	108 (9)	1 (10)
H1	0.26731 (506)	0.42697 (325)	0.81000 (415)	H1 392 (91)					
H2	0.29863 (668)	0.29995 (423)	0.67638 (553)	H2 748 (136)					
H3	0.49525 (821)	0.61733 (526)	0.81320 (656)	H3 1108 (198)					
H4	0.67061 (852)	0.49181 (508)	0.89231 (696)	H4 1105 (185)					
H5	0.21260 (411)	0.44716 (274)	0.45141 (339)	H5 159 (65)					
H6	0.20546 (607)	0.50707 (590)	0.56199 (487)	H6 599 (117)					
H7	0.73127 (491)	0.36507 (306)	0.67523 (406)	H7 339 (84)					
H8	0.54185 (415)	0.33441 (274)	0.50800 (356)	H8 205 (70)					

[56075 Tab. 2+3]

### 3. Diskussion der Struktur

Besonders auffallend an der Struktur von 3 sind die signifikant unterschiedlichen Abstände der Stickstoffatome in den Stickstoffketten des Triazanium-Kations und die relativ kurzen Kontaktabstände zwischen den äußeren Stickstoffatomen der Azid-Ionen und Wasserstoffatomen der Aminogruppen, die auf Wasserstoffbrückenbindungen hinweisen.

Der sechsgliedrige Heterocyclus des Bis(triazanium)-Ions liegt in der Sessel-Form vor und besitzt ein Inversionszentrum. Die Torsionswinkel im Ring ( $\pm 59.3^\circ$ ,  $\pm 57.7^\circ$ ,  $\pm 58.1^\circ$ ) weichen nicht wesentlich von  $\pm 60^\circ$  ab, dem Wert, der beim Vorliegen der idealen Sesselkonformation und gleicher Bindungslängen zu erwarten ist. Der C - C-Abstand von 1.521 Å entspricht weitgehend den Werten, die im Piperazin (1.527 Å<sup>8)</sup> und Cyclohexan (1.523 Å<sup>9</sup>) bzw. 1.528 Å<sup>8)</sup> gefunden wurden. Die ermittelten C - N-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und gegenüber dem für eine C - N-Einfachbindung normalerweise beobachteten Wert von 1.47 Å (z. B. im Piperazin<sup>8)</sup>) aufgeweitet. Sie entsprechen den Bindungs-

<sup>8)</sup> M. Davis und O. Hassel, Acta Chem. Scand. 17, 1181 (1963).

<sup>9)</sup> R. Kahn, R. Fourme, D. André und M. Renaud, Acta Crystallogr., Sect. B 29, 131 (1973).

längen, die in Ammoniumverbindungen mit sperrigen Substituenten gefunden wurden<sup>10)</sup>. Die beiden Aminogruppen am quartären Stickstoffatom N2 (bzw. N2') sind äquatorial bzw. axial zum Ring angeordnet.

Die acht Wasserstoffatome der asymmetrischen Einheit (H1 bis H8) umgeben das Ringstickstoffatom N2 dicht gepackt in fast gleicher Entfernung (1.88 bis 2.04 Å, vgl. Tab. 4). Die kurzen Kontaktabstände dieser Wasserstoffatome untereinander (s. Tab. 5) weisen im Hinblick auf den van der Waalschen Radius der Wasserstoffatome von etwa 1.2 Å auf eine gegenseitige sterische Beeinflussung hin.

Tab. 4. Abstände [Å] der Wasserstoffatome H1–H8 vom Ringstickstoffatom N2 in 3

N2 … H1	1.88	N2 … H4	1.95	N2 … H7	2.01
N2 … H2	2.00	N2 … H5	1.98	N2 … H8	2.00
N2 … H3	2.04	N2 … H6	2.01		

Tab. 5. H … H-Kontaktabstände [Å] im Dikation von 3

H1 … H2	1.764	H3 … H6	2.374	H5 … H7'	2.322
H1 … H6	2.425	H4 … H7	2.287	H6 … H7'	2.113
H2 … H5	2.322	H5 … H6	1.590	H6 … H8'	2.108
H2 … H8	2.316	H5 … H8	2.374	H7 … H8'	1.566
H3 … H4	1.764				

Die unterschiedlichen Bindungsabstände von N2 zu N1 (1.469 Å) und von N2 zu N3 (1.429 Å) dürften hauptsächlich auf die unterschiedliche Stellung der Wasserstoffatome an N1 und N3 zu den benachbarten Atomen und den damit verbundenen unterschiedlichen Abstoßungskräften zurückzuführen sein. Abb. 3 zeigt die Umgebung des Stickstoffatoms N2 in Blickrichtung von N1 nach N2 (a) und von N3 nach N2 (b).

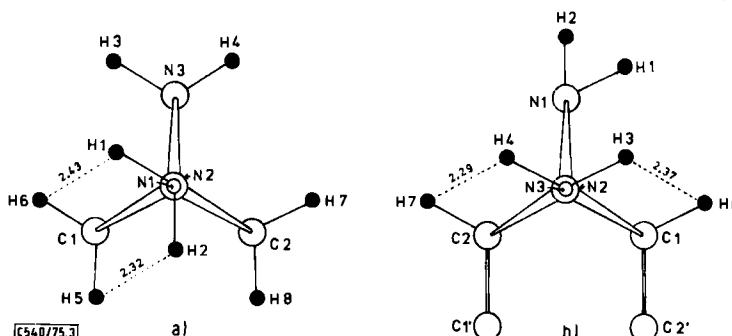


Abb. 3. Umgebung des Stickstoffatoms N2 in Blickrichtung von N1 nach N2 (a) und von N3 nach N2 (b)

Betrachtet man die Stellung der Wasserstoffatome H1 und H2 an N1 (Abb. 3a) und die der Wasserstoffatome H3 und H4 an N3 (b), so findet man in beiden Fällen eine antiperiplanare Anordnung dieser Wasserstoffatome gegenüber den Substituenten am Stickstoff-

<sup>10)</sup> F. Hanic und V. Subrtová, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 405 (1969).

atom N2, wie sie auch in Hydraziniumsalzen<sup>11)</sup> zu beobachten ist. Werden die an den Kohlenstoffatomen C1 und C2 gebundenen Wasserstoffatome in die sterischen Betrachtungen einbezogen, so erkennt man, daß die an die Stickstoffatome N1 und N3 gebundenen Wasserstoffatome eine unterschiedliche Umgebung aufweisen. Wie Abb. 3b zeigt, sind die beiden Wasserstoffatome H3 und H4 an N3 symmetrisch zu C1 und C2 angeordnet und besetzen die Lücken zwischen H1 und H6 bzw. H2 und H7. Die beiden Wasserstoffatome H1 und H2 an N1 (a) weisen dagegen einseitig in Richtung auf C1 und sind synperiplanar zu H5 und H6 angeordnet. Der Abb. 4 ist zu entnehmen, daß sich durch die geschilderte räumliche Anordnung der Wasserstoffatome gleiche Abstände von N3 zu C1 und C2 ergeben (2.40 Å). Die Bindungswinkel C1—N2—N3 (109.2°) und C2—N2—N3 (109.3°) stimmen mit dem Tetraederwinkel gut überein. Die sterische Behinderung der Wasserstoffatome H1 und H2 an N1 durch die Wasserstoffatome H5 und H6 an C1 bewirkt dagegen eine Vergrößerung des Bindungswinkels C1—N2—N1 auf 112.2° und eine Verkleinerung des Winkels C2—N2—N1 auf 106.5°. Die Abstände von N1 zu C1 und C2 unterscheiden sich demzufolge voneinander (2.47 und 2.39 Å). Auch die Vergrößerung des Bindungsabstandes N1—N2 gegenüber N2—N3 kann durch diesen Effekt erklärt werden.

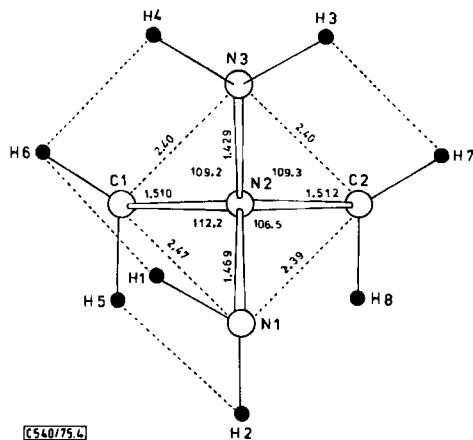


Abb. 4. Umgebung von N2 in Blickrichtung auf die Stickstoffkette

Die drei Stickstoffatome der Azid-Ionen sind linear angeordnet (Winkel N4—N5—N6 = 179.1°). Die Bindungsabstände N4—N5 und N5—N6 betragen 1.167 und 1.175 Å und entsprechen sehr gut denen, die auch in anderen ionogen aufgebauten Aziden gefunden wurden<sup>7, 11)</sup> [z. B.  $\alpha$ -NaN<sub>3</sub> 1.167 Å;  $\beta$ -NaN<sub>3</sub> 1.173 Å; LiN<sub>3</sub> 1.162 Å; Sr(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1.163 Å; (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N<sub>3</sub> 1.17 Å].

Abb. 5 weist auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Triazanium-Kation und den Azid-Anionen hin. Die entsprechenden Atomabstände und Winkel N—H···N sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Die unterschiedlichen N—N-Bindungsabstände im Azid-Anion dürften auf die verschiedenen starken Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sein. Die Abschirmung der Stickstoffatome des Kations durch die Wasserstoffatome be-

<sup>11)</sup> P. G. Chiglien, J. Etienne, S. Jaulmes und P. Laruelle, Acta Crystallogr., Sect. B 30, 2229 (1974).

wirkt, daß die  $\text{NH}_2$ -Gruppen lediglich als Donatoren und nicht als Akzeptoren fungieren. Als Akzeptoren treten nur die endständigen Stickstoffatome der Azid-Ionen auf. Im Hydrazinium-azid<sup>11)</sup> wirkt demgegenüber das Hydrazinium(1+)-Kation durch die  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe als Donator und durch die  $\text{NH}_2$ -Gruppe als Akzeptor, wodurch diese Kationen kettenförmig über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind.

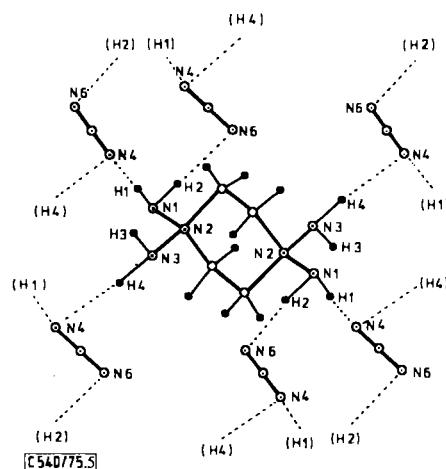


Abb. 5. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem  $N,N,N',N'$ -Tetraaminopiperazindium-Dikation und benachbarten Azid-Anionen

Tab. 6. Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] bei den beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen

$\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}^*$	Koordinaten von $\text{N}^*$	$\text{N}-\text{H}$	$\text{H} \cdots \text{N}^*$	Winkel $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}^*$	$\text{N} \cdots \text{N}^*$
$\text{N}3-\text{H}4 \cdots \text{N}4$	$1-x, 1-y, 2-z$	1.137	1.982	167.6	3.102
$\text{N}1-\text{H}1 \cdots \text{N}4$	$x, y, z$	1.068	2.032	163.4	3.071
$\text{N}1-\text{H}2 \cdots \text{N}6$	$-x, y-\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}-z$	0.992	2.104	154.5	3.029
$\text{N}3-\text{H}3 \cdots \text{N}4$	$x, y, z$	0.882	2.523	119.5	3.055

Herrn Prof. Dr. H. U. Schuster danken wir für die Bereitstellung des Zweikreisdiffraktometers. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

[540/75]