

Elektronenbeugungs-Untersuchung der Molekülstruktur des 1,1'-Biaziridyls

PAUL RADEMACHER*

Chemisches Institut der Universität Oslo, Blindern, Oslo 3, Norwegen

The electron diffraction intensities are consistent with a centrosymmetric *s-trans* conformation. The following values were obtained for bond lengths: $r_a(\text{N}-\text{N})=1.476(18)$ Å, $r_a(\text{C}-\text{N})=1.457(4)$ Å, $r_a(\text{C}-\text{C})=1.500(11)$ Å, $r_a(\text{C}-\text{H})=1.096(5)$ Å. The bond angles were found to be: $\angle\text{NNC}=108.3(.8)^\circ$, $\angle\text{CCH}=119.6(.8)^\circ$, $\angle\text{HCH}=115.1(1.2)^\circ$. The values in parentheses are estimated standard deviations. Most of the important mean amplitudes of vibration have been determined.

The *s-trans* conformation is stabilized by rather large van der Waals repulsions for torsional angles different from 0° .

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass 1,1'-Biaziridyl in allen drei Aggregatzuständen ausschliesslich als *s-trans*-Konformer vorliegt.¹ Damit unterscheidet sich diese Substanz grundsätzlich von gewöhnlichen Hydrazinderivaten, die durchweg die *gauche*-Form bevorzugen, aber auch vom isoelektronischen Kohlenwasserstoff Bicyclopropyl, der nur kristallin als reines *s-trans*-Konformer, gasförmig und flüssig aber als *gauche/s-trans*-Gemisch vorliegt.^{2,3} Um Aufschlüsse über die Ursachen dieses ungewöhnlichen konformativen Verhaltens zu gewinnen, haben wir eine Elektronenbeugungs-Untersuchung zur Bestimmung der Molekülstruktur des 1,1'-Biaziridyls ausgeführt.

EXPERIMENTELLES UND BEARBEITUNG DER MESSDATEN

1,1'-Biaziridyl wurde nach Graefe und Meyer⁴ aus *N*-Chlor- und *N*-Lithium-äthylenimin dargestellt und gaschromatographisch an Silikonöl auf Kieselgur isoliert. Die Beugungsaufnahmen wurden in der üblichen Weise mit den Osloer Apparaturen⁵ erhalten. Die Temperatur der Einlassdüse betrug *ca.* 17°. Die Elektronen-Wellenlänge wurde nach dem Beugungsmuster einer Goldfolie und einer Messung an CO₂ zu 0.064792 Å mit einer Unsicherheit von *ca.* 0.14 % bestimmt.

Bei Abständen zwischen Einlassdüse und photographischen Platten von 48.065 und 20.065 cm ergaben sich Intensitätsdaten für die *s*-Bereiche von 1.125 bis 19.625 Å⁻¹ mit

* Jetzige Anschrift: Organisch-Chemisches Institut der Universität, 44 Münster, Orléansring 23, B.R. Deutschland.

$\Delta s = 0.125 \text{ \AA}^{-1}$ und von 6.75 bis 44.25 \AA^{-1} mit $\Delta s = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$. Je fünf einwandfreie Platten wurden photometriert und die erhaltenen Intensitätsdaten in der üblichen Weise bearbeitet.⁶

Für jeden Datensatz wurde eine statistische Analyse an den 'modifizierten molekularen Streuintensitätskurven ausgeführt.⁷ Der allgemeine Verlauf der Standardabweichungen der gemittelten Intensitäten entspricht früheren Befunden.⁷ Als Modifikationsfunktion⁶ diente $s/|f_C'| |f_N'|$.

Abb. 2 zeigt die gemittelte 48 cm-Intensitätskurve und die entsprechende 20 cm-Kurve. Beide Kurven sind im Überlappungsbereich nahezu identisch.

In Abb. 3 ist die experimentelle Radialverteilungskurve⁶ (RD-Kurve) dargestellt. Dieser Kurve lassen sich Näherungswerte für die innermolekularen Atomabstände entnehmen:

Der Peak bei 1.1 \AA entspricht den acht C-H-Bindungs-abständen und der Peak zwischen 1.4 und 1.6 \AA den übrigen Bindungsabständen, also einem N-N-, vier C-N- und zwei C-C-Abständen. Zum Peak zwischen 2.0 und 2.6 \AA tragen verschiedene N...H- und C...H-Abstände bei; das Maximum bei 2.38 \AA dürfte aber den vier C...N-Abständen zukommen. Den C...C-Abständen zwischen den Ringen entsprechen die Peaks bei 3.3 \AA ($C_3 \cdots C_9$ und $C_5 \cdots C_{12}$) und bei 3.7 \AA ($C_4 \cdots C_{12}$ und $C_5 \cdots C_9$), denen allerdings auch weniger intensive C...H-, N...H- und H...H-Abstände überlagert sind.

Die Numerierung der Atome folgt aus Abb. 1.

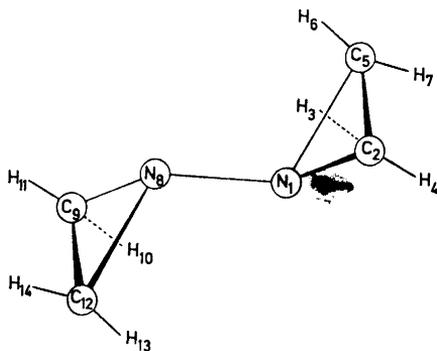


Abb. 1. Strukturmodell des 1,1'-Biaziridyls.

BESTIMMUNG DER STRUKTURPARAMETER

Die Verfeinerungsrechnungen⁶ zur Bestimmung der Strukturparameter wurden gleichzeitig an beiden vollständigen gemittelten Intensitätskurven ausgeführt, wobei ein gemeinsamer Skalenfaktor⁶ verfeinert wurde. Für jeden Datensatz galt eine gesonderte Gewichtsmatrix. Die Diagonalelemente w für die 48 cm-Kurve ergaben sich nach $w = \exp(-0.04(s-5.0)^2)$ für $s < 5.0$, $w = 1.0$ für $5.0 \leq s \leq 16.0$ und $w = \exp(-0.05(s-16.0)^2)$ für $s > 16.0$. Bei der 20 cm-Kurve galt entsprechend $w = \exp(-0.15(s-9.0)^2)$ für $s < 9.0$, $w = 1.0$ für $9.0 \leq s \leq 25.0$ und $w = \exp(-0.002(s-25.0)^2)$ für $s > 25.0$. Die Nichtdiagonal-Elemente von ρ^{-1} sind $p_2 = -0.64$ und $p_3 = 0.147$ für die 48 cm- sowie $p_2 = -0.57$ und $p_3 = 0.150$ für die 20 cm-Daten. Diese Werte ähneln früher gefundenen Durchschnittswerten.⁷

Sämtliche Strukturparameter wurden an einem zentrosymmetrischen *s-trans*-Modell mit den Bindungsabständen N-N, C-N und C-C sowie den Bindungswinkeln N-N-C, H-C-H und C-C-H verfeinert. Dabei werden

sämtliche C–C–H-Winkel als gleich angenommen. Eine Berücksichtigung anderer Konformerer, z.B. einer *gauche*-Form, erscheint nach den schwingungsspektroskopischen Befunden¹ nicht erforderlich. Zudem enthält die RD-Kurve (Abb. 3) keinen Hinweis auf mehr als zwei verschiedene C···C-Abstände.

Als sehr nachteilig erwies es sich, dass die N–N-, C–N- und C–C-Bindungslängen einander sehr ähneln. Es war daher nicht möglich, sie sämtlich gleichzeitig zusammen mit ihren *u*-Werten (Wurzeln aus den mittleren Quadraten der Schwingungsamplituden) zu raffinieren. Eine Rechnung, bei der alle diese Abstände als gleich lang angesehen wurden, erbrachte als Mittelwert 1.4743(12) Å mit einem *u*-Wert von 0.0465(14) Å. Ausgehend von diesen Werten wurden unter zeitweiligem Konstanthalten von *u*(N–N) und *u*(C–C) die Ergebnisse der Tabelle 1 erhalten.

Tab. 1. Ergebnisse der Verfeinerungsrechnungen.

Abstand	Mult.	<i>r</i> (Å)	<i>u</i> (Å)
N–N	1	1.4800 (182)	0.0470 (–)
C–N	4	1.4608 (34)	0.0440 (30)
C–C	2	1.5037 (103)	0.0400 (–)
C–H	8	1.0987 (51)	0.0721 (44)
N···C	4	2.3829 (30)	0.0641 (26)
C ₂ ···C _{1a}	2	3.3427 (85)	0.0966 (126)
C ₂ ···C ₉	2	3.6652 (89)	0.0663 (76)
N ₁ ···H ₃	8	2.1755 (122)	0.0898 (101)
N ₁ ···H ₁₀	4	2.4435 (193)	0.1297 (170)
N ₁ ···H ₁₁	4	3.3286 (178)	0.1332 (238)
C ₃ ···H ₈	8	2.2584 (158)	0.1740 (217)
C ₂ ···H ₁₃	4	3.3503 (287)	0.1800 (326)
C ₂ ···H ₁₀	4	3.8882 (208)	0.1480 (321)
C ₂ ···H ₁₄	4	4.0415 (250)	0.1960 (513)
C ₃ ···H ₁₁	4	4.4974 (165)	0.1860 (430)
H ₃ ···H ₄	4	1.8540 (87)	0.1800 (–)
∠N–N–C		108.25 (.79)°	
∠C–C–H		119.64 (.81)°	
∠H–C–H		115.07 (1.20)°	
R ₁		6.2 %	
R ₂		6.2 %	
R ₃		18.2 %	

Die Verfeinerung von *u*-Werten für die C···N- und C···C-Abstände sowie für die meisten C···H- und N···H-Abstände bereitete keine Schwierigkeit. Auf eine Bestimmung von Schrumpffparametern⁸ wurde verzichtet.

In Abb. 2 ist die mit den Parametern der Tabelle 1 berechnete modifizierte molekulare Streuintensitätskurve⁶ zusammen mit den experimentellen Kurven dargestellt. Die Differenzen zwischen berechneten und experimentellen Werten

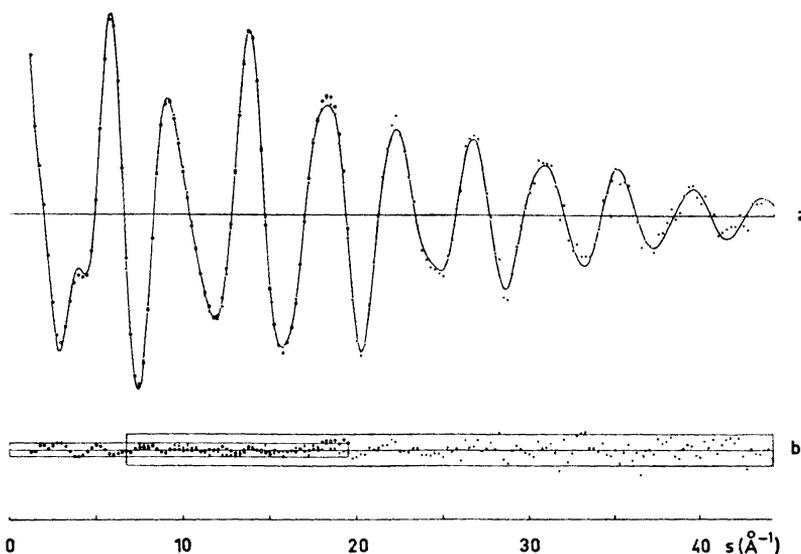


Abb. 2. Molekulare Streuintensitätskurve (a) und Differenzen zwischen experimentellen und berechneten Intensitätswerten (b). O, 48 cm-Kurve; ×, 20 cm-Kurve.

sind zusammen mit den experimentellen Fehlergrenzen (dreifache Standardabweichungen) gezeichnet. Praktisch alle Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenzen, so dass die Abweichungen zwischen den theoretischen und experimentellen Streukurven nicht signifikant sind. Abb. 3 zeigt die experimentelle RD-Kurve zusammen mit der den Parametern der Tabelle 1 entsprechenden Differenzkurve.

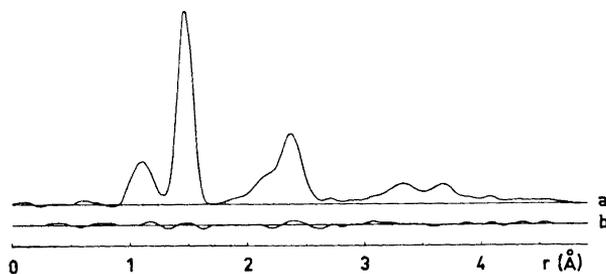


Abb. 3. Experimentelle Radialverteilungskurve (a) und Differenzkurve (b) für das verfeinerte Modell (Tabelle 1).

Eine Messung an CO_2 erbrachte eine Korrektur für die s -Skala von -0.25% . Dementsprechend sind die Abstände der Tabelle 1 um -0.25% zu korrigieren. Die danach resultierenden Geometrieparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei den hier angegebenen Standardabweichungen ist die Unsicherheit der Wellenlänge von 0.14% berücksichtigt.

Tab. 2. Endgültige Strukturparameter.

$r_a(\text{N}-\text{N})$	1.476 (18) Å	$\angle \text{N}-\text{N}-\text{C}$	108.3 (.8)°
$r_a(\text{C}-\text{N})$	1.457 (4) Å	$\angle \text{C}-\text{C}-\text{H}$	119.6 (.8)°
$r_a(\text{C}-\text{C})$	1.500 (11) Å	$\angle \text{N}-\text{C}-\text{H}$	115.7 (1.2)°
$r_a(\text{C}-\text{H})$	1.096 (5) Å	$\angle \text{H}-\text{C}-\text{H}$	115.1 (1.2)°
		$\angle \text{N}-\text{N}-\text{R}^a$	111.4 (1.0)°
		$\angle \text{C}-\text{CH}_2^b$	157.1 (3.3)°

^a) Winkel zwischen N-N-Bindung und CNC-Ebene.

^b) Winkel zwischen C-C-Bindung und HCH-Ebene.

DISKUSSION

Die für BIAZ gefundene C-N-Bindungslänge ist mit 1.457 (4) Å deutlich kürzer als bei Aziridin⁹ (1.49 Å), während der C-C-Bindungsabstand mit 1.500(11) Å etwas grösser ist als bei Aziridin (1.48 Å). Der N-N-Abstand liegt mit 1.476(18) Å in der Nähe der bei verschiedenen anderen Hydrazinderivaten gefundenen Werte, z.B. $\text{F}_2\text{N}-\text{NF}_2$ ¹⁰ 1.489 ± 0.007 Å, 1,1- und 1,2-Dimethylhydrazin¹¹ 1.45 ± 0.03 Å. Er scheint grösser zu sein als bei Hydrazin¹² (1.449 ± 0.004 Å) und ist eindeutig länger als bei $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{CF}_3)_2$ ¹³ (1.40 ± 0.02 Å).

Ein für die Konformation des BIAZ sehr wichtiger Strukturparameter ist der N-N-C-Bindungswinkel bzw. der Neigungswinkel N-N-R der C_2N -Ringe gegen die NN-Bindung: $\angle \text{N}-\text{N}-\text{C} = 108.3(0.8)^\circ$ bzw. $\angle \text{N}-\text{N}-\text{R} = 111.4(1.0)^\circ$. Bei offenkettigen Hydrazinderivaten scheint der N-N-C-Winkel stark mit der Beschaffenheit der Substituenten zu variieren. So fand man für 1,1- und 1,2-Dimethylhydrazin¹¹ $110 \pm 4^\circ$ und bei Tetrakis-(trifluor-methyl)-hydrazin¹³ $119.0 \pm 1.5^\circ$.

Mit dem N-N-R-Winkel von BIAZ lassen sich die folgenden Winkel von Äthylenimin und einigen Methylderivaten vergleichen: Die N-H-Bindung des Äthylenimins⁹ und des 2-Methylaziridins¹⁴ sind um 112° gegen den C_2N -Ring geneigt; bei 2,2-Dimethylaziridin¹⁵ beträgt dieser Winkel etwa 115° . Etwas grösser ist mit 116.85° der Winkel C-N-R des N-Methylaziridins.¹⁶

Aufgrund dieser Vergleichsdaten erscheinen $\angle \text{N}-\text{N}-\text{C}$ und $\angle \text{N}-\text{N}-\text{R}$ von BIAZ keineswegs als ungewöhnlich. Ein wesentlich grösserer Neigungswinkel der beiden Dreiringe gegen die zentrale Bindung wurde für Bicyclopropyl² gefunden: $\angle \text{C}-\text{C}-\text{C} = 120.5 \pm 1.5^\circ$ bzw. $\angle \text{C}-\text{C}-\text{R} = 126^\circ$.

Dieser Unterschied erklärt die gegenüber anderen Hydrazinderivaten und Bicyclopropyl ungewöhnliche Stabilisierung der *s-trans*-Konformation von BIAZ. Denn bei einer gegenseitigen Verdrillung beider Aziridylringe kommen die „inneren“ Wasserstoffatome, H_3 , H_6 und H_{10} , H_{13} , einander ausserordentlich nahe. Lässt man die übrigen Strukturparameter unverändert, so beträgt bei einem Torsionswinkel $\phi = 0^\circ$ (*cis*-Form) der Abstand zwischen H_3 und H_{10} sowie zwischen H_6 und H_{13} nur 0.83 Å. Ähnlich nahe kommen einander H_3 und H_{13} bei $\phi \approx 75^\circ$ bzw. H_6 und H_{10} bei $\phi \approx 285^\circ$ (*gauche*-Formen). Da diese Abstände erheblich kleiner sind als Summe der van der Waals-Radien¹⁷ (2.40 Å), würden sich enorme Abstossungskräfte und damit sehr hohe Rotationsbarrieren ergeben.

Die Elektronenbeugungs-Aufnahmen wurden in dankenswerter Weise von Herrn Cand. Real. A. Almenningen ausgeführt. Herr Prof. Dr. O. Bastiansen und Herr Cand. Real. R. Stølevik haben diese Untersuchungen durch lebhaftes Interesse und mannigfaltige Unterstützungen sehr gefördert. Dem *Norwegischen Technisch-Naturwissenschaftlichen Forschungsrat* sei für ein einjähriges Forschungsstipendium gedankt.

LITERATURHINWEISE

1. Rademacher, P. und Lüttke, W. *Angew. Chem.* **82** (1970) 258; *Ibid. Intern. Ed.* **9** (1970) 245; Rademacher, P. *Spectrochim. Acta* **A 28** (1972) 987.
2. Lüttke, W., de Meijere, A., Wolff, H., Ludwig, H. und Schrötter, H. W. *Angew. Chem.* **78** (1966) 141; Bastiansen, O. und de Meijere, A. *Angew. Chem.* **78** (1966) 142; *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 516.
3. Eraker, J. und Rømming, C. *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 2721.
4. Graefe, A. F. und Meyer, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3939.
5. Bastiansen, O., Hassel, O. und Risberg, F. *Acta Chem. Scand.* **9** (1955) 232.
6. Andersen, B., Seip, H. M., Strand, T. G. und Stølevik, R. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 3224.
7. Seip, H. M., Strand, T. G. und Stølevik, R. *Chem. Phys. Letters* **3** (1969) 617.
8. Morino, Y. *Acta Cryst.* **13** (1960) 1107; Bastiansen, O. und Trættestad, M. *Acta Cryst.* **13** (1960) 1108; Morino, Y., Cyvin, S. J., Kuchitsu, K. und Iijima, T. *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 1109.
9. Igarashi, M. *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** (1961) 365.
10. Cardillo, M. J. und Bauer, S. H. *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2086.
11. Beamer, W. *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2979.
12. Morino, Y., Iijima, T. und Murata, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** (1960) 46.
13. Bartell, L. S. und Higginbotham, H. K. *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1346.
14. Li, Y. S. und Harmony, M. D. *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 4514.
15. Naumov, V. A. und Semashko, V. N. *Zh. Strukt. Khim.* **10** (1969) 542.
16. Harmony, M. D. und Sancho, M. *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 1911.
17. Eliel, E. L., Allinger, N. L., Angyal, S. J. und Morrison, G. A. *Conformational Analysis*, Interscience, London 1965.

Eingegangen am 18. Oktober 1971.