

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Rome, for the financial aid which has made the present research possible.

References

- BARCLAY, G. A., SABINE, T. M. & TAYLOR, J. C. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 205.
- BRITTON, D. & DUNITZ, J. D. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 815.
- BROOMHEAD, J. N. & NICOL, A. D. I. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 88.
- COPPENS, P. & SCHMIDT, G. M. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 222.
- DOYNE, T. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 438.
- FERRARI, A. & BRAIBANTI, A. (1958). *Annali Chimica*, **48**, 1232.
- FERRARI, A., BRAIBANTI, A., BIGLIARDI, G. & LANFREDI, A. M. (1965a). *Acta Cryst.* **19**, 548.
- FERRARI, A., BRAIBANTI, A., BIGLIARDI, G. & LANFREDI, A. M. (1965b). *Z. Kristallogr.* **122**, 259.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
- GHOSE, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1051.
- GLADKOVA, V. F. & KONDRASHEV, JU. D. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A31.
- HAMILTON, W. C. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 103.
- HANSON, A. W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 559.
- HANSON, A. W. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 19.
- HARGREAVES, A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 191.
- KOMIYAMA, Y. & LINGAFELTER, E. C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1145.
- ITAKA, Y., OSWALD, H. R. & LOCCHI, S. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 559.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JAYARAMAN, A. (1957). *Proc. Indian Acad. Sci.* **45**, 263.
- JENSEN, G. B. & ANDERSEN, E. K. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 243.
- LUZZATI, V. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 120.
- MAK, T. C. W. & TROTTER, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 367.
- MILLEN, D. J. & MORTON, J. R. (1960). *J. Chem. Soc.* p. 1523.
- MONTGOMERY, H. & LINGAFELTER, E. C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1295.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
- MOZZI, R. L. & BEKEBREDE, W. R. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1296.
- MUGNOLI, A., MARIANI, C. & SIMONETTA, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 367.
- NARDELLI, M. & FAVA, G. (1960). *Ric. Sci.* **30**, 898.
- NARDELLI, M., FAVA, G. & GIRALDI, G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 343.
- NARDELLI, M., MUSATTI, A., DOMIANO, P. & ANDRETTI, G. (1965). *Ric. Sci.* **35**, II, Rend. **A8**, 469.
- NIEKERK, J. N. VAN, SCHOENING, F. R. L. & TALBOT, J. H. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 720.
- NOVACKI, W. & SILVERMAN, J. N. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 21.
- SASS, R. L., VIDALE, R. & DONOHUE, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 567.
- ŠČAVNIČAR, S. & PRODIĆ, B. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 698.
- SWINK, L. N. & ATOJI, M. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 639.
- TAYLOR, J. C. & MUELLER, M. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 536.
- TROTTER, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 698.
- YÜ, S. H. & BEEVERS, C. A. (1935). *Z. Kristallogr.* **95**, 426.
- WEIGEL, D., IMELIK, B. & LAFFITTE, P. (1962). *Bull. Soc. chim. Fr.* **8**, 544.

Acta Cryst. (1967). **22**, 246

Die Kristallstruktur des 1,4-Bis-(*N*-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazol-2-yliden)tetrazens

VON RUDOLF ALLMANN

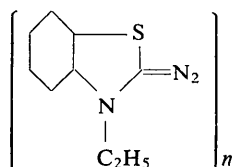
Mineralogisches Institut der Universität Marburg, 355 Marburg, Deutschhausstr. 10, Deutschland

(Eingegangen am 25. April 1966)

The structure of 1,4-bis-(*N*-ethyl-1,2-dihydrobenzthiazol-2-ylidene)tetrazen, (C₉H₉N₃S)₂, was solved by a three-dimensional Patterson synthesis with S as the heavy atom. Space group *P* $\bar{1}$, $a = 7.307 \pm 2$, $b = 9.145 \pm 2$, $c = 7.252 \pm 3$ Å, $\alpha = 94.95 \pm 4^\circ$, $\beta = 111.06 \pm 4^\circ$, $\gamma = 84.89 \pm 3^\circ$; $Z = 1$, $D_m = 1.40 \pm 1$, $D_x = 1.41$ g.cm⁻³. By least-squares methods with 1888 reflexions, anisotropic temperature factors for S, N and C and isotropic temperature factors for H, the structure was refined to an *R* index of 8.4%. The tetrazene chain is in the *trans(N)-trans-trans(N)* form with bond lengths: C=N 1.302, N-N 1.400 and N=N 1.257 Å. The plane of the tetrazene chain is inclined 4.8° to the benzthiazole planes.

Einleitung

Balli (1966) stellte durch 'Thermolyse' von 2-Tetrazo-3-äthylbenzthiazolin eine Verbindung



$=(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S})_n$ her,

von der er annahm, dass sie dimer ($n=2$) sei und dass vier der darin enthaltenen Stickstoffatome ein Tetrazen bilden. Um diese Frage zu beantworten und um die Konfiguration der eventuellen Tetrazenkette aufzuklären, wurde die genannte Substanz einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Diese bestätigte die Annahme eines Tetrazens, und zwar liegt dieses in der *trans(N)-trans-trans(N)*-Form vor.

Experimentelles

Die Kristalle der genannten Substanz wurden von Balli durch Kristallisation aus Dimethylformamid ge-

wonnen. Sie sind zitronengelb und schmelzen bei 297°C unter gleichzeitiger Zersetzung (N₂-Abgabe). Die glänzenden Kristallflächen zeigen eine grünliche Fluoreszenz. Der zur Strukturbestimmung verwendete Kristall hatte ungefähr folgende Abmessungen: 0.3 × 0.5 × 1.0 mm³. Die lange Achse = [001] wurde als Drehachse für Dreh- und Weissenberg-Aufnahmen mit Ni-gefilterter Cu Kα-Strahlung (λ = 1.5418 Å) benutzt.

Folgende Daten wurden für die Kristalle ermittelt:

Raumgruppe $P\bar{1}$,	Formel (C ₉ H ₉ N ₃ S) ₂
$a = 7.307 \pm 2$ Å	$\alpha = 94.95 \pm 0.04^\circ$
$b = 9.145 \pm 2$	$\beta = 111.06 \pm 0.04$
$c = 7.252 \pm 3$	$\gamma = 84.89 \pm 0.03$
$V = 499.7$ Å ³	$M = 382.52, Z = 1$
$D_m = 1.40 \pm 1$	$D_x = 1.41$ g.cm ⁻³
$\mu = 27.1$ cm ⁻¹	$\mu \cdot R \approx 0.6$
$F_{000} = 200$	

Die Weissenberg-Aufnahmen $hk0-hk7$ zeigten bis zum äusseren Rand ($\theta_{\max} = 80^\circ$) starke Reflexe. Von den 1888 in diesen 8 Schichten beobachtbaren Reflexen lagen nur 86 unter der Beobachtungsgrenze. Die θ' -Werte der Reflexe mit $\theta' > 70^\circ$ der 0. und 5. Schicht wurden getrennt für Cu Kα₁ und Cu Kα₂ vermessen und zur Verfeinerung der Gitterkonstanten benutzt. Da $a \approx c$ und $\alpha + \gamma \approx 180^\circ$ beträgt, ist die Zelle pseudomonoklin und die kleineren Kristallplättchen haben daher monoklinen Habitus. An dem verwendeten Kristall traten folgende Formen auf (nach abnehmender Grösse geordnet): {100}, {010}, {110}, {101}, {011}, {111} und {201}.

Von jeder Schicht wurden 2-3 verschieden lang belichtete Aufnahmen hergestellt und visuell geschätzt. Die Schwärzungsstufen des verwendeten Eichkeils ver-

halten sich wie 1:1/2. Die geschätzten Intensitäten wurden ohne Berücksichtigung der Absorption in relative F^2 - und F -Werte umgerechnet.

Gang der Rechnung

Da $\bar{2}01$ der stärkste Reflex ist ($F_o(\bar{2}01) = 109.2$, vergl. Tabelle 3) und $d(\bar{2}01) = 3.59$ Å beträgt, wurde angenommen, dass das wahrscheinlich zentrosymmetrische und daher annähernd ebene Tetrazenmolekül ungefähr in der Ebene ($\bar{2}01$) liegt. Deshalb wurde aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese mit allen 1802 beobachteten F^2 -Werten die Projektion eines ungefähr 3 Å dicken Schnitts parallel ($\bar{2}01$) herausgezeichnet. Dazu wurden die $P(uvw)$ -Werte aller Rasterpunkte, die maximal ± 1.5 Å von der Ebene $-2u + w = 0$ entfernt lagen, in Richtung [100] auf diese Ebene projiziert und jeweils der Maximalwert übereinanderfallender Punkte eingetragen.

Da die Struktur des Benzthiazolkerns bekannt war (z.B. Allmann, 1966b), wurde in diesem Pattersonschnitt (Fig. 1) das Bild des Benzthiazolkerns gesucht, wobei das Schwefelatom im Ursprung zu plazieren ist. Die gefundene Lage ist in Fig. 1 eingetragen. Man erkennt, dass im wesentlichen nur die S-X-Maxima auftreten (X = S, N und C). Alle anderen Abstandsmaxima sind im Untergrund verschmiert.

Durch Parallelverschiebung der gefundenen Lage des Benzthiazolkerns mit S im Nullpunkt wurde auch das Bild des zentrosymmetrischen Benzthiazols gefunden. Dadurch war gleichzeitig die Lage der Symmetriezentren im Kristallraum festgelegt. Die ungefähren Koordinaten der 11 Atome des *N*-Äthylbenzthiazolkerns [S, N(1), C(1)-C(9)] konnte direkt aus Fig. 1 entnommen werden. Nun war es auch leicht, die Lagen der beiden noch fehlenden Stickstoffatome N(2) und N(3) zu finden. Der Ursprung des Kristallraumes wurde in das Zentrum der Tetrazenkette zwischen N(3) und N(3') gelegt (s. Fig. 1).

Durch eine genauere Bestimmung der Lage der S-X-Maxima in der dreidimensionalen Pattersonsynthese selbst konnten schliesslich auch die Abweichungen der gefundenen 13 Atome aus der Ebene $-2x + z = 0$ annähernd bestimmt werden. Strukturfaktoren, die mit diesen so bestimmten Koordinaten berechnet wurden, zeigten schon eine befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten F -Werten ($R = 32\%$). In drei Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Quadrate mit individuellen Temperaturfaktoren fiel der R -Wert auf 13.5%. Eine anschliessende Fourier-synthese mit den berechneten Vorzeichen ergab auch die Lage der 9 Wasserstoffatome (Fig. 2). Allein durch die Hinzunahme dieser 9 Wasserstoffatome fiel R weiter auf 12.5%. Nach weiteren drei Verfeinerungszyklen mit 22 Atomen und individuellen Temperaturfaktoren (letztere in Tabelle 1) erreichte R einen Wert von 11.6%.

Daran schlossen sich noch vier Verfeinerungszyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren für die 13 Atome

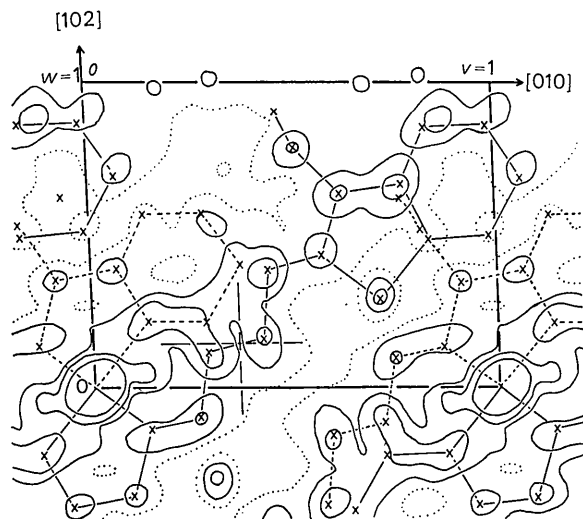


Fig. 1. Pattersonschnitt ($\bar{2}01$) (s. Text). Die gefundene Lage des Moleküls und der gewählte Ursprung des Kristallraumes sind eingezeichnet. Die Kreuze bezeichnen die Lage der S-X-Maxima. Gepunktete Linie = 1, ausgezogene Linien = 2, 3, 4; $P(000) = 7.7$, willkürliche Einheiten.

Tabelle 1. Endgültige Koordinaten, gemittelte Koordinatenfehler $\bar{\sigma}$ und isotrope Temperaturfaktoren nach 6 Verfeinerungen

	x	y	z	$\bar{\sigma}$	B
S	0.1360	0.3533	0.1450	0.0007 Å	2.2 Å ²
N(1)	0.1975	0.2611	0.4916	0.0027	2.6
N(2)	0.0896	0.0776	0.2376	0.0029	2.8
N(3)	0.0253	0.0641	0.0308	0.0028	2.8
C(1)	0.2919	0.4906	0.7080	0.0035	2.9
C(2)	0.3196	0.6383	0.7120	0.0039	3.4
C(3)	0.2948	0.7062	0.5367	0.0041	3.7
C(4)	0.2405	0.6270	0.3567	0.0037	3.1
C(5)	0.2105	0.4778	0.3523	0.0030	2.2
C(6)	0.2370	0.4089	0.5271	0.0030	2.3
C(7)	0.1376	0.2120	0.2966	0.0030	2.1
C(8)	0.2105	0.1655	0.6503	0.0038	3.5
C(9)	0.4181	0.1049	0.7551	0.0052	5.2
H(1)	0.301	0.440	0.816	0.043	1.2
H(2)	0.345	0.691	0.838	0.048	2.8
H(3)	0.316	0.826	0.537	0.048	3.1
H(4)	0.217	0.687	0.229	0.048	1.8
H(5)	0.139	0.226	0.740	0.071	5.4
H(6)	0.139	0.079	0.606	0.056	3.6
H(7)	0.402	0.028	0.828	0.077	6.4
H(8)	0.451	0.045	0.661	0.082	6.5
H(9)	0.510	0.191	0.815	0.062	4.2

ausser Wasserstoff an. Der *R*-Index fiel auf 8.4% für alle 1888 Reflexe und 8.1% die 1802 beobachteten Reflexe allein. Die Parameteränderungen im letzten Zyklus waren bis auf 3 Ausnahmen mit 1.2σ [z von C(4), x und z von H(2)] alle kleiner als die zugehörigen Standardabweichungen (im Mittel 0.39σ für die 66 variierten Koordinaten und 0.10σ für die 78 B_{ik}). Die Temperaturfaktoren der 9 Wasserstoffatome wurden dabei nur als Ganzes mit Hilfe des 'overall'-Temperaturfaktors verfeinert. Gegenüber den Werten aus Tabelle 1 gingen die Werte für die Wasserstoffatome um $\Delta B = 0.8 \text{ \AA}^2$ zurück. Die endgültigen Koordinaten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Da jeweils die absoluten Standardabweichungen der 3 Koordinaten eines Atoms fast gleich sind, ist in Tabelle 1 für jedes Atom nur der Mittelwert $\bar{\sigma}$ dieser 3 Standardabweichungen in Å angegeben. In Tabelle 2 sind die anisotropen Temperaturfaktoren des letzten Zyklus zu finden. Die β_{ik} -Werte der Rechnung wurden dafür durch Multiplikation mit $4/a_i \cdot a_k$ in B_{ik} -Werte in Å² umgerechnet.

Tabelle 2. Endgültige anisotrope Temperaturfaktoren B_{ik} der 13 schweren Atome in Å²

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S	2.49	1.91	1.79	-0.50	0.48	0.13
N(1)	2.71	2.66	1.88	-0.61	0.35	0.02
N(2)	3.31	2.37	2.35	-0.68	0.49	0.06
N(3)	3.35	2.26	2.13	-0.57	0.51	0.08
C(1)	2.57	2.58	2.58	-0.47	0.80	-0.64
C(2)	2.73	3.35	4.31	-0.79	1.00	-1.98
C(3)	3.53	2.62	5.12	-0.72	1.33	-0.90
C(4)	3.16	2.22	3.62	-0.53	1.01	-0.19
C(5)	1.97	1.98	2.46	-0.47	0.59	-0.33
C(6)	1.72	2.20	2.63	-0.41	0.58	-0.31
C(7)	2.18	1.85	2.09	-0.30	0.58	0.03
C(8)	4.50	3.08	2.36	-0.95	0.99	0.63
C(9)	6.13	4.07	3.55	-0.40	-0.51	1.48

In Tabelle 3 sind die 1888 gemessenen absoluten Strukturaktoren zusammengestellt. Diese sind für jeweils einen Gitterstab mit festem *h* und *l* nach steigenden *k*-Werten hintereinander aufgeführt. In den Klammern steht für jeden Gitterstab der erste und letzte Wert für *k*. Unbeobachtete Werte sind mit 0 wiedergegeben. Weichen die beobachteten Werte F_o mehr als $F_{\min} = 1.0$ von den beobachteten Werten F_c der letzten Verfeinerung ab, so sind diese in Tabelle 3 durch Apostrophe oder Kommas gekennzeichnet. Ist $F_o > F_c$, so folgt auf den Wert für F_o ' oder ', wenn die Abweichung $F_o - F_c$ den 1.0 bzw. 2.0 überschreitet. Ist umgekehrt $F_o < F_c$, so folgt entsprechend , oder „. Nur 11 Abweichungen sind grösser als 3.0. Die maximale Abweichung beträgt 4.5 ($F_o(\bar{1}42) = 20.6$, $F_c = 25.1$). Zur Berechnung wurden folgende Atomfaktoren benutzt: S, N und H nach Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964), C (valence) nach *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Strukturbeschreibung

In Fig. 3 sind die aus den Koordinaten der Tabelle 1 berechneten Winkel und Abstände einschliesslich der Standardabweichungen angegeben. Letztere sind jeweils auf die letzte angegebene Stelle bezogen. Dabei ist zu beachten, dass die Abstände und Winkel, die Wasserstoffatome betreffen, eine Zehnerpotenz ungenauer als die übrigen Werte sind.

Die Änderungen der Koordinaten gegenüber der Rechnung mit isotropen Temperaturfaktoren nach 5 Verfeinerungsrechnungen ($R = 12.0\%$, siehe Kurzveröffentlichung Allmann, 1966a) sind gering. Mehr als um eine Standardabweichung änderten sich nur die Atome C(2), C(3), C(5), C(8), H(7), H(8) und H(9). Dadurch wurden vor allem die Abstände im Benzolring bei der endgültigen Rechnung einheitlicher.

Das Molekül ist nicht ganz eben. Vielmehr sind die Ebenen der Benzthiazolkerne (Ebene I durch S, N(1),

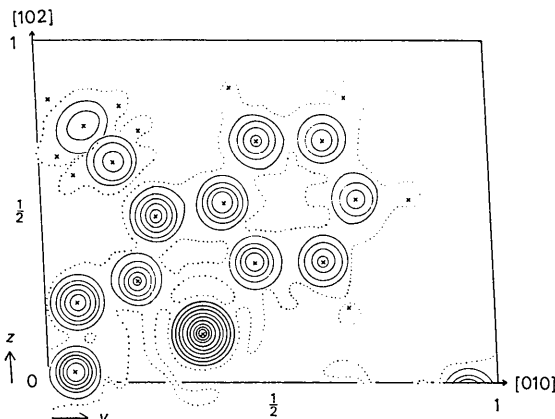


Fig. 2. 3-dimensionale Fouriersynthese projiziert auf die Ebene (010). Gepunktete Linie in $0.5 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, ausgezogene Linien in 2, 4, 6, 8, ... $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Für das Schwefelatome wurden jeweils zwei dieser Linien zusammengefasst (d.h. in 3, 7, 11, ... $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$). Die einzelnen Atome sind jeweils in ihrem Zentrum geschnitten.

Tabelle 3. Liste der beobachteten Strukturfaktoren (10 . F₀)

In Klammern steht jeweils der erste und letzte k-index des angegebenen Gitterstabes. Über die Bedeutung von , , ' und '' siehe Text.

0k0(1,1)229, 32 169 165, 81 33 212, 58 44 64'62 1k0(-11,11)16 73 49 94, 117 16 85' 135 289" 98 368, 357, 257, 127 24'43'
 69'52 150, 73 60 52 72 2k0(-11,11)48 57 88 145, 13 53 111 84 42 65 958'441, :1 309, 38 148 46 216, 66'34'28'50 38 3k0
 (-10,11)24 40 114, 45 56'134 213, 87 134, 253 197'88 146 133 184'11 155, 36 52'55 87 25 4k0(-10,10)49 103 12 90 39 36 97
 38 180 209'30 160 0 175 75 70 85 107 30'58'46 5k0(-9,9)58 59 55'101 99 26'25 110 45'34 127 108 127 82 101 34 72 86'43
 6k0(-7,8)31 34 80 0 22 18 37 22 0 116 65 47'98 111, 44 79 7k0(-6,7)25 27 31 32 0 51 53 12'70 86 40 44 67 65 8k0(-3,5)40
 32 9 40 44 9 31 73, 79,
 -9k1(-1,0)30 34 -8k1(-6,4)56 16 49 43 61 18 35 0 66 65 13 -7k1(8,6)23 9 69 101 0 55 60 65 22 78 61, 35 16 79 48 -6k1(-9,8)
 37 19 19'21'132 46 36 56 103 18 172, 202, 26 0, 47 36 13 25 -5k1(-10,9)71 10 60 86 115 54 47 20 23 16 127 129, 141, 0 90 46
 13 16 39 44, -4k1(-10,10)79 52'80 70 197, 12 0 134 134 78 236, 632, 72" 80 86 51 36 56 93, 13 8 -3k1(-11,10)31 15'110 59 65
 123, 15'99 176 125, 17 215 262 88 0 46 16'12 18 131 19 12 -2k1(-11,11)63 56'90 135, 189, 79 46 202 79 164 130'1092'178, 116
 206 0 169 40 130 56 27 10 14 -1k1(-11,11)36 86 25 53'224, 15 155 215, 392, 246, 200"229, 215, 185, 165, 71 150 40 148 44
 44 66 51 0k1(-11,11)15 90 89 141, 96 175 63'0 180 84 425 325"15 340, 122 277, 27 80'147, 104 0, 49 51 1k1(-11,11)37 28 12
 186'70'123 215 232'191 63 353'75 129 154, 197 276, 85 102 0, 115 79 38'11 2k1(-11,11)71 17 73 66 155, 0 81'219"57 79'13
 94 60 30 249, 89 127 180, 154, 13 120 67 0 3k1(-10,10)23 57 74 65 132' 29' 104 56 124"152"105'71 21 189 118, 40 119'119 76
 16 49 4k1(-9,10)38 71 27 91 139'97 111 159'100'97'37 100 26 125 184 157, 31 90, 66'15 5k1(-8,9)8 15 31 94 56 44 68 103 24
 182"130'101 22 128 95, 60 83'56 6k1(-7,8)42 51 52 96 96 28 36 88 18 64 59 109 100 48 45 0 7k1(-5,6)19 50 62 45 0 107 104
 42 48 74 69 42 8k1(-1,3)45 34 64 41 20
 -9k2(-3,1)10 6 8 24 47 -8k2(-6,5)51 77, 12 33 58 26 45 115 141, 0 27 24 -7k2(-8,6)69 40 12 77 14 50 84 56 50'52 93, 28 0 12 7
 -6k2(-9,8)16'83, 95 109, 74 64 83 27 97 104 252, 10 84 64'30 63 26 33 -5k2(-10,9)33 75 14 10 178 10 128 159 144'69 32 129 47
 64 92 0 60 16 76 0 -4k2(-10,10)22 82, 96 122 163 122 50 54 148 18'258'24 77 111 82 141, 18 10 103 62 22 -3k2(-11,10)76 35
 62'10 212, 21 184 156 168 194 22 187'41'128 92 40 149, 62 52 29 75 51 -2k2(-11,10)69'107, 10 68 110, 212, 66 154 153, 113, 77
 148'46 85 114 192, 25 102 177, 97 19 93 -1k2(-11,11)0 94 18 96 69 105 170 42'221, 73 244'235, 128, 77 23 206, 80 28 107 112
 39 38 30 0k2(-11,11)102 53'14 75 134 45 182 212, 275, 248, 209, 223 188, 45 83 15 178, 213, 148 0 105 39 39 1k2(-11,11)89
 34 33 39 10 36'115 200 29 120'189'126 71 377 193 67 62 181, 106 10 94 57 38' 2k2(-10,10)50 45 10 15 101, 133'219'247'210'
 82'165'89 43 130 88, 142, 146, 28 69 16 48 3k2(-10,10)36 28 37 87 92 152'41 208'111'64 42 351, 169 32 113 135 90 29'137, 43
 48 4k2(-9,9)23 0 30 14 68 174'101 64 14 104 138'171 37 18 49 85 10 78'64 5k2(-8,8)64 91 71 14 83, 90 18 57 168 136'15 114
 52 10 23 117 23 6k2(-6,7)39 54 17 49 10 39 78, 87 49 71 65 99 32 69 7k2(-4,4)38 34 21 59 46'26 57 20 73
 -9k3(-4,2)15 46 59 24 13 0 41 -8k3(-6,5)42 83, 56 0 36 57 15 67 32 43 9 34 -7k3(-8,6)39 19 125 0 117'74 39 80 25 50 25 44 38
 25 53 -6k3(-9,8)75 0 30 112 105 50 108 58 83 29 86 27 17'70 84 48 69 82 -5k3(-10,9)19 101 0 97 38 86 63 30 158 16 42 94 79
 50 61'12 37'28 48 44 -4k3(-10,9)90 69 37 70 108, 74 161, 94 222 188 148 0, 86 76 42'53 121 139 74 18 -3k3(-11,10)38 98, 13
 34 35 37 16 134 221 68 79 157 86'157 208 139 0 76 106 60 26 56 -2k3(-11,10)48 66 58 45 0, 49'111, 141 332 356"135 85'197'
 65 125 82 119 127 103 13 62'25 -1k3(-11,10)74 0 91 14 88 153 143, 164 23'350"121 41 103 472, 159 57 108 127 47 49 113 16
 0k3(-11,10)38 40 0 70 0 34 22 157 297"160 143'67'77 190, 201, 18 26'84 77 9 84 62' 1k3(-10,10)62 37 79 179, 154, 82'31 275"
 137"102 96 336, 130 47 178 39 54 0 140, 23'76 2k3(-10,10)44 51 0 19 121 34 108'66'150 63 71 197, 155, 11 125 73 151, 43 98
 63'11 3k3(-9,9)65 82 116 13 91 66 78 102 70 115 40 58 106, 13 129, 16'67 33 79 4k3(-8,8)38 76 39 0, 47 53 55 13 132 51 0,
 117 129, 133, 79 86'13 5k3(-7,7)11 56 19 0 96 21 19 55 71, 9 0 156 22 36 52 6k3(-5,5)30 13 60 17 18 8 42 80 93 72 69 7k3
 (-1,2)59 44 0 20
 -9k4(-4,1)33 14 26 48 0 0 -8k4(-6,4)37 37 46 73 0 93 57 48 0 36 26 -7k4(-8,6)14 10 29 23 30 76 92 44 49 56 19 82 91 49 15
 -6k4(-9,7)65 44 18 14'49 69 14 187 145 39 20 70 35 60 62 61 60 -5k4(-10,8)58 18 67 0 111 126 130 99 64 151'71 35 115 180,
 66 56 65 46 0 -4k4(-10,9)60 21 14 66 31 13'27 194"189 20 74 63 23 134 96 20 14 54 53'8 -3k4(-10,9)53 85 0 126 255 146, 0
 55 239"70'141 88 274 59 92 102 20'48 21 76 -2k4(-10,10)0 72 78 24 42 164 49 73 55 171 38 10 172 145 62 126, 14 121 37 72
 24 -1k4(-10,10)54, 0 114 154, 145, 49 161'81 32'140 61 136, 37 64 110, 66 146, 20 63'58 75 0k4(-10,10)85 60 48 53 183 13
 65 53 93 135'61 199 44 80 158 136 180, 67 58 11 39 1k4(-10,9)0 95, 23 77 44 153 25'34 188'64'10 116 98 12 61, 204, 0 49 87
 62 2k4(-9,9)50 64 67 28 77 96 13 175'40 66 48 89 110 141 161 71 26 86'59 3k4(-8,8)9 48 51 14'53 150, 138 90 148'114 54,
 44 167, 0 83 100 40 4k4(-7,7)0 49 12 0, 132, 14 80 65 88 40 41 74 37 11 99 5k4(-6,6)10 24 74 81 110 110 40 28 39 111 39 50
 64 6k4(-3,3)19 74, 77 59 16 9 38
 -9k5(-3,0)42 25 32 41 -8k5(-6,4)37 10 15 37 83 58 17 30 21 0 46 -7k5(-7,6)19 111 123 70 0, 58 74 0 61 53 87 11 45 26 -6k5
 (-8,7)65 62'13 52 91 52 34 36 67 0 28 76 40 33 53 15 -5k5(-9,8)59 31 109 119, 86 85 84 55 28 102 29 59 52 52 41 51 78 9
 -4k5(-10,8)31 97 57 75 54 127, 0 81 34 58 78 16 95 13 74 103 36 108 30 -3k5(-10,9)29 20 126 39 45 81 130, 26 108 122 84'37
 124, 43 0 81 135 34 36 61 -2k5(-10,9)81 53 88, 71'88 31'99 85 32'176, 77, 72 71 96, 81 89 122, 44 16 65 -1k5(-10,9)11 92 59
 34 87 89 50 97 195 249'149 138, 75, 82 81 137, 46 81 96 21 0k5(-9,9)79 62'14 34 81'46 37 244 77 106, 102, 85 32 42 115 0 36
 122 66 1k5(-9,8)58 68 87'0 39 45 164 220 205 129 49 84 44 101, 79 76 80 22 2k5(-8,8)36 43 50 74 0 160 0 202 133 59 53 0 62
 47 88 95 68 3k5(-7,7)21 41 0 38 91 149, 104 31 50'14 49 101"48 18 0 4k5(-6,6)65 21 86 0 119 125 39 104 13 24 60 95 30,
 5k5(-3,3)71 32 27 26 45 32 34
 -8k6(-5,3)36 53 0 39 24 0 28 8 23 -7k6(-7,5)65 9 15 63 60 24 58 33 63 38 61 18 15 -6k6(-8,6)27 86 37 50 27 64 36 34 79 38 0
 49 64 48 16 -5k6(-8,7)69 59 49 56 51 47 88 64 146, 92, 88 21 59 65 66 42 -4k6(-9,7)13 87 31 12 51 41 21 53 166 98 78 82 58
 12 24 66 22 -3k6(-9,8)28 94 67 64 17'61 36 108, 274"219'80 24 74 42 54 73 56 41 -2k6(-9,8)64 21 64 57 26 79, 34 150, 70
 188, 110, 13 44 12'49 71 64 69 -1k6(-9,8)95 62 39'61'66 46 59 210"212'83 35 53 34 38 96 45 0 7 0k6(-8,7)70 41 12 133, 31
 109'43 192, 114, 18 111, 12 0 80 94 30 1k6(-8,7)42 41 50'62 57 72 106'54 68 31 76 32 65 11 56 44 2k6(-7,6)38 90 36 37 60
 85 86 17 127, 0 53 82 78 18 3k6(-5,5)50 29 11 37 20 84'88 10 24 63 4k6(-3,3)16 8 39 52 12 63 81
 -8k7(-3,1)12 0 33 59 37, -7k7(-5,3)22 12 33 26 16 144 101 28 0 -6k7(-7,5)25 39 34 18 57 33 82 66 109 57 10 21 8 -5k7(-7,6)
 31 8 38 39 38 18 132, 125 24 32 24 20 0 44, -4k7(-8,6)79 75 16 24 110, 26 65'68 158 72 53 78 21 8 73 -3k7(-8,6)27 56 55 29
 81 38 89 67 25 53 21 86 17 54 0 -2k7(-8,6)89 5 57 127 15 16 85'109'44 53 117, 27 66 75 46 -1k7(-8,6)71 49 0 102 75 27 2 33
 29 9 78, 60 0 46 75' 0k7(-7,6)83 61 37'33'72'0 26 47 68, 27 76, 65, 0 70 1k7(-6,5)99 32 35'68'87 10 47 48 47 41 76 70 2k7
 (-5,4)64 11 40 65'101"22 40 86'80'31 3k7(-1,1)65 39 30

$C(1)-C(8): 7.03x - 1.44y - 1.58z - 0.22 = 0$, Abweichungen aus dieser Ebene in Fig. 3 und Tabelle 4) 4.8° gegen die Ebene der Tetrazenkette geneigt (Ebene II durch $N(2)$, $N(3)$, $N(2')$ und $N(3')$: $7.00x - 1.77y - 2.06z = 0$). Die Ebenen der beiden Benzthiazolkerne sind wegen der Zentrosymmetrie des Moleküls natürlich parallel zueinander. Ihr Abstand beträgt 0.44 \AA . In Tabelle 4 sind neben den Abweichungen aus der schon genannten besten Ebene I auch die Abweichung aus der besten Ebene III durch das ganze Molekül (S , $N(1)-N(3)$, $C(1)-C(8)$ und die dazu zentrosymmetrischen Atome: $7.02x - 1.62y - 1.84z = 0$, Neigung I gegen III = 2.5°) sowie aus der Ebene $(\bar{2}01)$ angegeben. Die Ebene $(\bar{2}01)$ wurde für die Fig. 1-4 benutzt. Die Ebene IV durch

die Atome $N(1)-C(8)-C(9)$ ($-0.09x + 6.88y + 4.15z - 3.73 = 0$) bildet mit der Ebene I des Benzthiazolkernes einen Winkel von 83.4° .

Wie aus den Fig. 1-3 folgt, liegt die Tetrazenkette in der *trans(N)-trans-trans(N)*-Form vor. Die Doppelbindungen $N=N$ 1.257 \AA und $C=N$ 1.302 \AA sind leicht aufgeweitet verglichen mit den Werten für Azomethan: $N=N$ 1.24 \AA , Azobenzol: $N=N$ 1.23 \AA und Dimethylglyoxim: $C=N$ 1.27 \AA . (Alle Werte nach Sutton, 1958). Die $N-N$ -Einfachbindungen = 1.400 \AA sind verglichen mit Hydrazin ($N-N$ 1.46 \AA) stark verkürzt. Von den drei $C-N$ -Bindungen am $N(1)$ sind die beiden Bindungen im 5-Ring ebenfalls stark verkürzt. Ausserdem sind diese 3 $C-N$ -Bindungen coplanar. Das

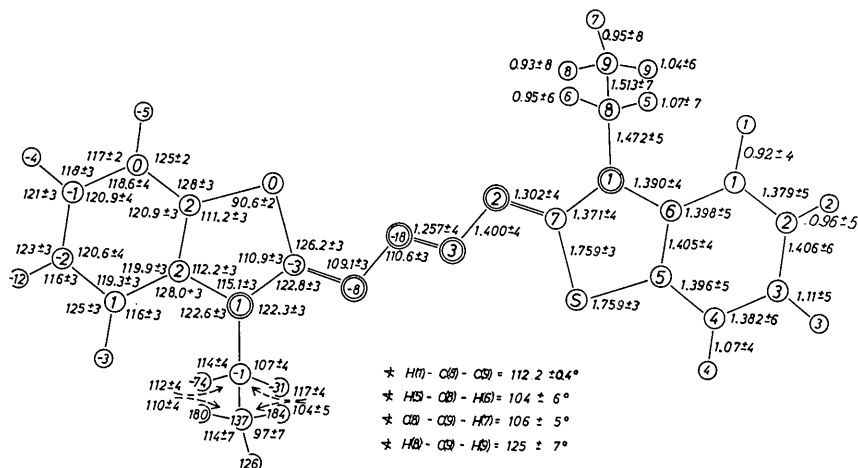


Fig. 3. Abstände in \AA und Winkel in Graden mit Standardabweichungen. In den Kreisen des rechten Halbmoleküls sind ausserdem die im Text verwendeten Numerierungen der Atome angegeben (Doppelkreise = N), im linken Halbmolekül die Abweichungen aus der besten Ebene I in $1/100 \text{ \AA}$ (vergl. Tabelle 4).

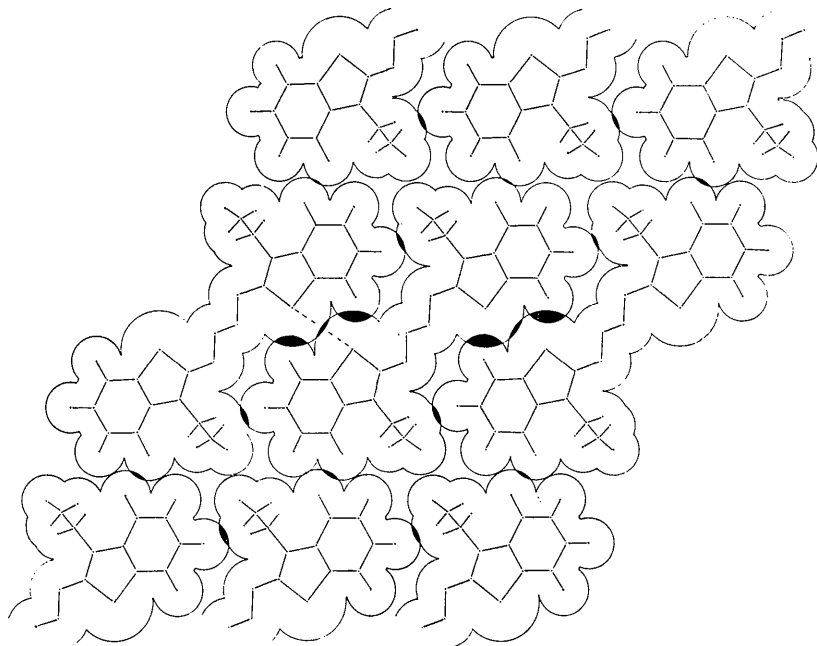


Fig. 4. Packung der Moleküle in der Ebene $(\bar{2}01)$.

Ringstickstoffatom N(1) liegt also im sp^2 -Zustand vor und gleicht so vollkommen den entsprechenden Stickstoffatomen in dem Kation des Bis-*N*-äthylbenzthiazol(2)-phosphamethincyanin-perchlorates (Allmann,

1966b). Auch die C-N-Abstände unterscheiden sich nur unwesentlich von denen in dieser Verbindung. Die Bindung C(8)-C(9) ist mit 1.51 Å etwas zu kurz. Die beiden S-C-Abstände sind gleich lang (1.76 Å). Dieser Wert ist um 0.02 Å grösser als in dem schon genannten Phosphacyanin (Allmann, 1966b). Die C-C-Abstände im 6-Ring sind im Rahmen ihrer Fehler normal, ebenso die (recht ungenauen) C-H-Abstände.

Tabelle 4. Abweichungen aus den besten Ebenen

I: $7.03x - 1.44y - 1.58z - 0.22 = 0$ und
 III: $7.02x - 1.62y - 1.84z = 0$ sowie aus der Ebene ($\bar{2}01$)
 in 1/1000 Å

	I	III	($\bar{2}01$)
S	-2	114	456
N(1)	15	60	-347
N(2)	(-78)	66	-210
N(3)	(-184)	16	71
C(1)	7	-47	-446
C(2)	-17	-100	-262
C(3)	-12	-63	190
C(4)	5	15	447
C(5)	15	55	247
C(6)	24	32	-191
C(7)	-27	77	-77
C(8)	-7	15	-824
C(9)	(1373)	(1378)	291
H(1)	(-29)	(-101)	-771
H(2)	(-115)	(-241)	-532
H(3)	(-36)	(-110)	339
H(4)	(-48)	(-17)	733
H(5)	(-738)	(-749)	-1660
H(6)	(-313)	(-262)	-1175
H(7)	(1256)	(1257)	-84
H(8)	(1841)	(1882)	868
H(9)	(1800)	(1773)	736

Die Moleküle sind in der Ebene ($\bar{2}01$) dicht gepackt (siehe Fig. 4). Die Abweichungen aus dieser Ebene sind in Tabelle 4 zu finden (vergl. auch Fig. 5). Nur ein intramolekularer Abstand in dieser Ebene ist, falls man von den Wasserstoffatomen absieht, kürzer als 3.6 Å: S...S' = 3.55 Å (in Fig. 4 gestrichelt).

Der Abstand übereinanderliegender Molekülebenen beträgt ungefähr $d(\bar{2}01) = 3.59$ Å. Nur 5 intramolekulare Abstände zwischen übereinanderliegenden Molekülen sind kürzer als 3.6 Å: C(2)---C(7') = 3.49, N(1)---C(3') = 3.52, C(1)---C(5') = 3.53 und N(2)---C(8') = C(3)---C(8') = 3.58 Å. (Gestrichelt in Fig. 5). Die Stapelung der Moleküle ist in Fig. 5 angedeutet. Dort ist ebenfalls die Spur der Ebene ($\bar{2}01$) eingezeichnet. Man erkennt die geringe Abweichung der Moleküle aus dieser Ebene. Die Abweichung erfolgt so, dass die aus der Molekülebene herausragende Methylgruppen [C(9)] in die Ebene ($\bar{2}01$) hineingezogen werden. Dadurch erklärt sich auch der grosse Wert für $F_o(\bar{2}01) = 109.2 = 0.72 \cdot \sum |f_{oi}|$.

Herrn Dr H. Balli möchte ich für die Züchtung der Kristalle danken, Frl. S. Horscht und Frl. D. Niehus für die Schätzung der Intensitäten und dem Deutschen Rechenzentrum für die Möglichkeit, die Rechnungen auf einer IBM 7090 durchzuführen. Als Rechenprogramm wurde das von Dr W. Fischer zusammengestellte kristallographische Kettenprogramm PXC verwendet, in dem als Teilprogramme das Least-Squares Programm von Busing, Martin & Levy (1962) und das Fourierprogramm von Block & Holden (U.S. National Bureau of Standards) eingebaut sind (beide etwas modifiziert).

Literatur

ALLMANN, R. (1966a). *Angew. Chem.* **78**, 147; *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 133.
 ALLMANN, R. (1966b). *Chem. Ber.* **99**, 1332.
 BALLI, H. (1966). *Angew. Chem.* **78**, 146; *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 132.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A FORTRAN Crystallographic Least Squares Program*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 HANSON, H. R., HERMAN, F., LEA, H. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
International Tables for X-Ray Crystallography (1962). Vol. III, Table 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
 SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Special Publication No. 11, London: The Chemical Society.

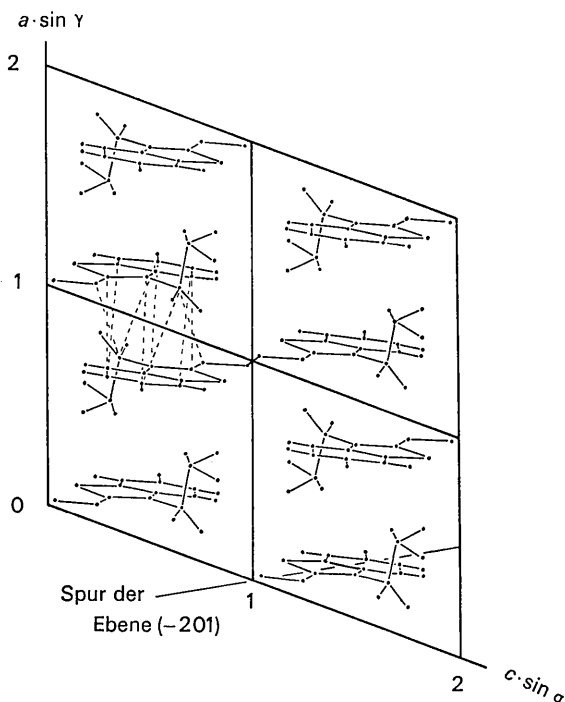


Fig. 5. Projektion der Struktur auf die x,z-Ebene. Gestrichelte Linien: intramolekulare Abstände < 3.6 Å.