

Röntgenstrukturanalyse des Tetraformylhydrazins

Alfred Hinderer*) und Heinz Hess

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 8. Oktober 1973

Die Struktur des Tetraformylhydrazins wurde durch Röntgenstrukturanalyse mit dreidimensionalen Reflexdaten ermittelt. Die Moleküle bestehen aus zwei in sich planaren N(CHO)₂-Gruppen, die senkrecht aufeinander stehen. Die Bindungslängen betragen: N–N 1.346, C–N 1.348 und C–O 1.295 Å.

X-Ray Structure Analysis of Tetraformyl Hydrazine

The structure of tetraformyl hydrazine was determined by X-ray crystal structure analysis with three-dimensional intensity data. The molecules consist of two planar N(CHO)₂-groups which are arranged perpendicular to each other. The bond lengths found are: N–N 1.346, C–N 1.348, and C–O 1.295 Å.

Tetraformylhydrazin wurde von *Allenstein* und *Eitel*¹⁾ aus Diformylhydrazin und *N,N*-Dimethylformamid dargestellt. Da sich aus den Molekülspektren die Struktur nicht zweifelsfrei ermitteln ließ, führten wir eine Röntgenstrukturanalyse aus. Die Strukturbestimmung von Diformylhydrazin war bereits von *Tomie*, *Koo* und *Nitta*²⁾ vorgenommen worden.

Strukturbestimmung

Geeignete Kristalle waren durch Umkristallisation aus Aceton erhältlich. Die Gitterkonstanten wurden aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen mit KCl-Eichung ermittelt und später am Diffraktometer verfeinert.

Die Verbindung kristallisiert tetragonal mit

$$a = 6.492(4) \text{ \AA}, c = 7.545(4) \text{ \AA}, V = 318.0 \text{ \AA}^3$$

Mit 2 Molekülen pro Zelle ergibt sich die Röntgendichte zu $d = 1.505 \text{ g/cm}^3$. Nach der Schwebemethode wurde die Dichte $d = 1.50 \text{ g/cm}^3$ erhalten. Systematische Auslöschungen wurden für $h + k + l = 2n + 1$ beobachtet, was zu einer innenzentrierten Zelle führt.

Die Intensitäten wurden auf einem lochstreifengesteuerten Einkristalldiffraktometer der Firma Siemens gemessen (Kristallabmessungen $0.45 \times 0.45 \times 0.64 \text{ mm}$, MoK α -Strahlung, Zr-Filter, 5-Wert-Messung, 2θ - ω -Scan, $\Theta_{\text{max}} = 35^\circ$). Eine Absorptions-

*) Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1972.

1) E. Allenstein und W. Eitel, Dissertation W. Eitel, Univ. Stuttgart 1971.

2) Y. Tomie, C. H. Koo und I. Nitta, Acta Crystallogr. 11, 774 (1958).

korrektur war nicht erforderlich. Die gemessenen 411 Reflexe eines Oktanten erfüllten innerhalb des statistischen Fehlers die Laue-Gruppe 4 *mm*. Sie konnten daher auf den halben Oktanten reduziert werden. Es resultierten daraus 228 unabhängige Reflexe.

Da die beiden Moleküle in der innenzentrierten Zelle eine identische Lage einnehmen, müssen sie selbst ein vierzähliges Symmetrieelement aufweisen. Hierfür kommt aber nur eine Drehinversionsachse in Frage. Somit stehen nur die Raumgruppen $I\bar{4}m2$ und $I\bar{4}2m$ zur Diskussion, wobei sich jeweils alle Atome in speziellen Lagen befinden.

Die dreidimensionale Patterson-Funktion zeigte eindeutig, daß die Raumgruppe $I\bar{4}2m$ vorliegt. Sämtliche Atomlagen, Wasserstoff ausgenommen, konnten daraus ermittelt werden. Die Stickstoffatome besetzen die Lage (e), die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome die Lage (i). In der letzten müssen sich zwangsläufig auch die Wasserstoffatome befinden; sie wurden rechnerisch eingeführt. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate führte mit isotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0.12$ ($R = \sum w | |F_o| - |F_c| | / \sum w |F_o|$). Das Gewichtsschema wurde dem relativen Fehler bei der Messung angepaßt³⁾.

Da das uns zur Verfügung stehende Verfeinerungsprogramm eine Verfeinerung der in diesen speziellen Lagen sich befindenden Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren nicht zuließ, wurde hierfür der Datensatz des vollen Oktanten — entsprechend einer Laue-Symmetrie 4 und einer Raumgruppe $I\bar{4}$ — verwendet. Dieses Vorgehen stellte gleichzeitig eine Prüfung auf Erfüllung der höher symmetrischen Raumgruppe $I\bar{4}2m$ dar. Es lieferte deren volle Bestätigung; für die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome, die allein anisotrop verfeinert wurden, ergab sich innerhalb der Standardabweichung $x = y$, $\beta_{11} = \beta_{22}$, $\beta_{13} = \beta_{23}$. Der abschließende *R*-Wert betrug 0.09. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

Tab. 1. Atomkoordinaten. Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte angegebene Dezimale

	$x = y$	z
N	0	0.0892 (6)
C	0.1257 (10)	0.1814 (6)
O	0.2494 (11)	0.0988 (5)
H	0.1257	0.3261

Tab. 2. Thermische Parameter. Die β -Werte sind mit 10^4 multipliziert und stellen die Koeffizienten des Temperaturfaktors in der Form $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ dar

	<i>B</i>	$\beta_{11} = \beta_{22}$	β_{33}	β_{12}	$\beta_{13} = \beta_{23}$
N	0.63 (16)				
C	1.11 (14)	113 (16)	49 (7)	4 (12)	-23 (13)
O	2.30 (17)	241 (18)	71 (6)	-124 (11)	-24 (15)

³⁾ G. H. Stout und L. H. Jensen, X-ray Structure Determination, S. 456 ff., Collier-McMillan Ltd., London 1968.

Diskussion der Struktur

Abb. 1 gibt die Molekülstruktur und die Bindungslängen und -winkel wieder; Abb. 2 zeigt die Kristallstruktur.

Die Molekülsymmetrie des Tetraformylhydrazins ist $\bar{4}m2 = \bar{4}2m (D_{2d})$. Das Molekül besteht demnach aus zwei planaren Diformylaminogruppen, deren Ebenen

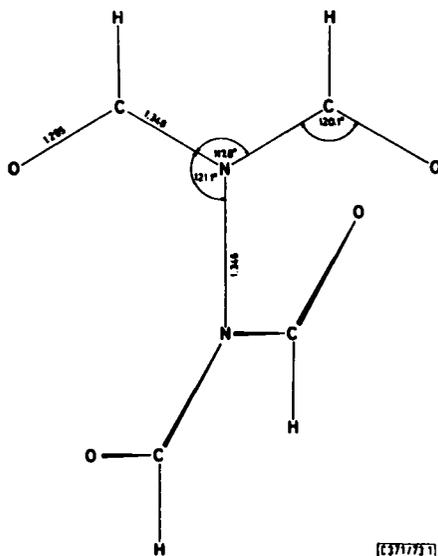


Abb. 1. Bindungslängen und Bindungswinkel im Tetraformylhydrazin-Molekül.
Standardabweichungen der Bindungslängen siehe Tab. 3.
Standardabweichungen der Winkel: 0.7°

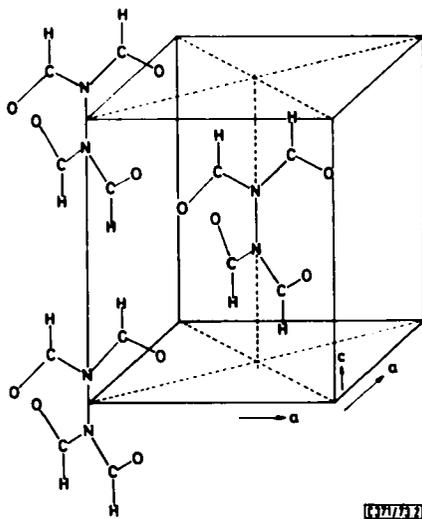


Abb. 2. Lage der Moleküle in der Elementarzelle

aufeinander senkrecht stehen. Die Sauerstoffatome sind so angeordnet, daß sie innerhalb des Moleküls möglichst weit voneinander entfernt sind, entsprechend der Abstoßung der darin angehäuften negativen Ladung. Ein Vergleich mit der Struktur des Diformylhydrazins zeigt, daß in beiden Fällen die Stickstoffatome sp^2 -hybridisiert sind, das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom somit in die Mesomerie der Formylgruppe(n) einbezogen ist. Beim Diformylhydrazin ist jedoch das ganze Molekül eben. Das konformationsbestimmende Moment ist hier zweifellos die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken $N-H \cdots O$ (2.799 Å), während die Konformation des Tetraformylhydrazins wohl auf die oben erwähnte Abstoßung der Sauerstoffatome zurückzuführen ist.

In Tab. 3 sind eine Reihe von Bindungslängen vergleichbarer Verbindungen angeführt.

Tab. 3. Vergleich einiger Bindungslängen

Bindungslängen	N—N	C—N	C—O
Tetraformylhydrazin	1.346 (6)	1.348 (7)	1.295 (8)
Diformylhydrazin ²⁾	1.392 (7)	1.325 (4)	1.214 (5)
Diacetylhydrazin ⁴⁾	1.396 (9)	1.341 (8)	1.221 (6)
Hydrazin ⁵⁾	1.449 (4)		
Formamid ⁶⁾		1.300 (17)	1.255 (18)
Acetamid ⁷⁾		1.334 (17)	1.260 (11)

Die N—N-Bindungslänge ist wie bei den anderen Hydrazinderivaten mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoff gegenüber normalen Hydrazinderivaten deutlich verkürzt. Eine Besonderheit liegt im Tetraformylhydrazin insofern vor, als hier die Bindungsebenen der sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome nicht zusammenfallen sondern aufeinander senkrecht stehen, so daß eine π -Wechselwirkung zwischen den beiden Stickstoffatomen nicht möglich ist.

Die Rechnungen wurden nach institutseigenen Programmen (Verf.: *B. Reiser, A. Hinderer, K. Krogmann, R. Mattes, H. Hess* und *I. Speyer*) auf der Rechenanlage TR4 des Universitätsrechenzentrums ausgeführt.

Als Atomformfaktoren wurden die Werte von *Hanson, Herman, Lea* und *Skillman*⁸⁾ benützt. Die Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sind in der Dissertation von *A. Hinderer* enthalten.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung der Arbeit mit Sachmitteln, Herrn Prof. Dr. *Allenstein* und Herrn Dr. *Eitel* für die Überlassung des Kristallmaterials.

⁴⁾ *R. Shintani*, Acta Crystallogr. **13**, 609 (1960).

⁵⁾ *Y. Morino, T. Iijima* und *Y. Murata*, Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 46 (1960).

⁶⁾ *J. Ladell* und *B. Post*, Acta Crystallogr. **7**, 559 (1954).

⁷⁾ *W. C. Hamilton*, Acta Crystallogr. **18**, 866 (1965).

⁸⁾ *H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea* und *S. Skillman*, Acta Crystallogr. **17**, 1040 (1964).