

Die Kristallstruktur von $[\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ bei 100 K

The Crystal Structure of $[\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ at 100 K

Franz A. Mautner, Harald Krischner*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Abteilung für Strukturforschung,
Technische Universität Graz, Rechbauerstraße 12, A-8010 Graz, Österreich

Christoph Kratky

Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz,
Heinrichstraße 28, A-8010 Graz, Österreich

Z. Naturforsch. **44b**, 135–138 (1989); eingegangen am 12. September 1988

Azide, Calcium, Crystal Structure, Hydrate, *trans*-Bicyclo-[4.4.0]-1,4,6,9-tetraazadecane

The crystal structure of calcium azide dihydrate *trans*-bicyclo-[4.4.0]-1,4,6,9-tetraazadecane has been determined by single crystal X-ray diffraction at 100 K. $[\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ crystallizes in the orthorhombic space group *Pnma*, $Z = 4$, with $a = 1396.6(5)$, $b = 1407.1(5)$, $c = 712.2(2)$ pm. Calcium is hexacoordinated to four azide groups and two water molecules. The elongated octahedra are linked via $\mu(1,3)$ -bridging azide ions to form monolayers parallel to the *ac*-plane. The $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ molecules are arranged between these layers.

Einleitung

Seit längerem gilt unser Interesse der Strukturchemie von Aziden mit vorwiegend ionischem Bindungscharakter [1]. Einen Schwerpunkt bilden Untersuchungen an komplexen Verbindungen des Calciumazids, deren wichtigste Ergebnisse in [2] zusammengestellt sind.

Bei der Umsetzung von Calciumazid mit Ethylendiamin bildete sich überraschend die Additionsverbindung Calciumazid-dihydrat-*trans*-bicyclo-[4.4.0]-1,4,6,9-tetraazadecan, $[\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ (**1**). Offensichtlich war unter den schwach sauren Reaktionsbedingungen die oxidative Kondensation des Ethylendiamins zum *trans*-Bicyclo-[4.4.0]-1,4,6,9-tetraazadecan (**2**) erfolgt. Bisher war die Kondensation von $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ zum bicyclischen System nur unter dem Einfluß von sauren Phosphanen [3], von Polysulfiden [4] oder bei Anwesenheit von elementarem Schwefel [5] beobachtet worden.

Diskussion

Die Struktur der Additionsverbindung besteht aus $[\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Schichten, zwischen denen die $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ -Moleküle eingelagert sind. Abb. 1 zeigt ein Stereobild der Struktur.

Die Calciumatome werden von vier Endstickstoffatomen verschiedener Azidgruppen sowie von zwei *trans*-ständigen Wassermolekülen in Form gestreckter Oktaeder umgeben. Die Ca-Polyeder haben keine Atome gemeinsam, sind aber über die Azidgruppen zu $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ -Schichten parallel zur *ac*-Ebene verknüpft. Die beiden Azidgruppen besetzen ebenso wie Calcium die spezielle Punktlage (x , $1/4$, z) (*m*-Symmetrie). Die Abstände und Bindungswinkel innerhalb der Azidgruppen sind für ionische Azide repräsentativ: $\text{N}-\text{N} = 118,9(11)$ pm, $\text{N}-\text{N}-\text{N} = 179,5(8)^\circ$. Jede Azidgruppe ist über beide End-N-Atome zu je zwei Ca-Atomen koordiniert, die $\text{Ca}-\text{N}-\text{N}$ -Winkel bewegen sich zwischen 149 und 178° .

Die Röntgenstrukturanalyse beweist, daß in **1** nicht Ethylendiaminmoleküle eingebaut werden, sondern deren Kondensationsprodukt, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ (**2**), Bicyclo-[4.4.0]-1,4,6,9-tetraazadecan, ein bicyclisches System zweier in *trans*-Stellung kondensierter Sechsringe in Sesselkonformation. Die Protonen an den Brücken-C-Atomen haben *trans*-diaxiale Konformation; das Proton H(1) nimmt axiale, das H(4)-Atom äquatoriale Stellung ein. Die Methylenprotonen stehen zueinander in *gauche*-Konformation (Abb. 2). Die Anordnung des $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ -Moleküls stimmt mit der vor kurzem in [3, 6] bestimmten Konformation weitgehend überein, die Symmetrie ist gegenüber dem freien Molekül von $2/m$ nach $\bar{1}$ erniedrigt. Die $\text{C}-\text{N}$ -Abstände betragen im Mittel $148,7(16)$ pm, die $\text{C}-\text{C}$ -Abstände im Mittel

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Harald Krischner.

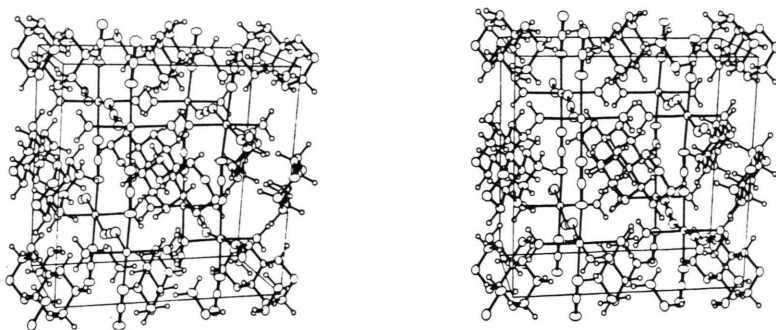


Abb. 1. $[\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$: Stereobild der Elementarzelle entlang $[001]$.

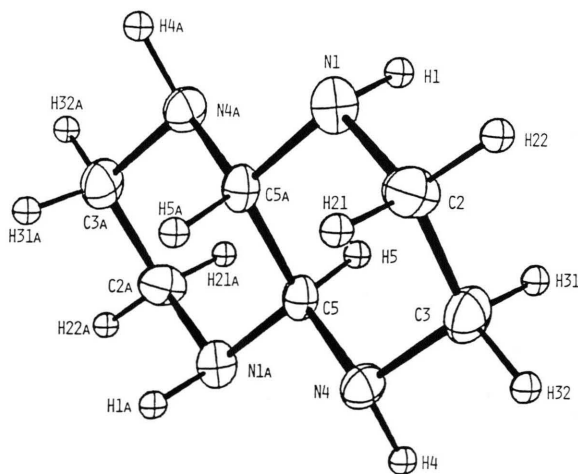


Abb. 2. Die Benennung der Atome im $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ -Molekül.

152,1(8) pm. Ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückensystem (H–N-Abstände in Tab. III) fixiert die Orientierung der $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ -Moleküle und trägt wesentlich zur Stabilität der Verbindung bei.

Die Kristallstruktur der Verbindung **1** zeigt viele Analogien zu den bisher untersuchten Additionsverbindungen des Calciumazids, unterscheidet sich aber vor allem durch den Umstand, daß die zwischen den Calciumazidschichten eingelagerten $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ -Moleküle nicht an Calcium gebunden sind.

In den Calciumazid-Bisaddukten mit Pyridin [7], DMSO [8] und DMF [9] wird Calcium von vier Azidgruppen und zwei Atomen der Addukt-moleküle oktaedrisch umgeben, und es bilden sich $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ -Schichten mit den Molekülen dazwischen. In **1** werden die Calciumatome ebenfalls von vier Azidgruppen und zwei Sauerstoffatomen oktaedrisch umge-

ben, doch stammen die Sauerstoffatome vom Wasser und nicht vom eingebauten Molekül.

Eine oktaedrische Koordination des Calciums zu vier Azidgruppen und zwei Wassermolekülen wurde auch in $\text{Cs}_6\text{Ca}(\text{N}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beobachtet [10]. Diese Kristallstruktur unterscheidet sich aber wesentlich von **1**. In $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11] wird Calcium von vier Azidgruppen und vier Wassermolekülen umgeben.

Eine Additionsverbindung eines Erdalkaliazids mit DMSO und Wasser ist vom $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ bekannt [12], doch ist in dieser das Strontiumion zu fünf Azidgruppen, zwei Sauerstoffatomen des DMSO und zu einem Wassermolekül koordiniert.

Strukturelle Ähnlichkeiten sind auch mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2[\text{Ca}(\text{N}_3)_4]$ gegeben [13], in der die $\text{Ca}(\text{N}_3)_4$ -Monoschichten durch die sperrigen Trime-thylphenylammonium-Ionen separiert werden.

Experimenteller Teil

Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ (**1**)

Die röntgenographische Untersuchung eines transparenten, prismatischen Einkristalls bei 100(5) K erfolgte auf einem modifizierten STOE-Vierkreisdiffraktometer. Für die Einstellung und Regelung der Meßtemperatur kam eine NONIUS-Tiefteperatur-Einrichtung zum Einsatz. Die Substanz kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Anhand der Einstellwinkel von 29 Reflexen wurden die Gitterkonstanten durch least-squares-Anpassung verfeinert. Experimentelle Angaben zur Strukturbestimmung und die Gitterkonstanten sind in Tab. I. angeführt. Die Intensitätsmessung erfolgte mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-monochromator, $\lambda = 71,069$ pm) im Beugungswinkelbereich von $2\theta = 3$ bis 57° . Die Datenreduktion

Chemische Formel	$[\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$
Relative Molmasse	302,36
Gitterkonstanten <i>a</i>	1396,6(5) pm
(bei 100 K) <i>b</i>	1407,1(5) pm
<i>c</i>	712,2(2) pm
<i>V</i>	$1399,6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	Pnma
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	632
Berechnete Dichte	$1,434 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (bei 100 K)
Ungefähre Kristallabmessungen	$0,30 \times 0,30 \times 0,22 \text{ mm}^3$
Meßtemperatur und -bereich	100(5) K, $3 \leq 2\theta \leq 57^\circ$
	<i>h, k, l</i> : 0,0/18,18,9
Scanmodus	ω -scan, $\Delta\omega = 1,2^\circ$
Symmetrieunabhängige Reflexe	1735
Meßwerte mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	953
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,426 \text{ mm}^{-1}$
Anzahl der Parameter	133
$R_1: \Sigma(F_o - F_c)/\Sigma F_o $	0,066
$R_2: [\Sigma w(F_o - F_c)^2/\Sigma w F_o ^2]^{1/2}$	0,058
Gewichtungsschema	$2,6514 \cdot \sigma^{-2} (F_o)$
Wellung der letzten Differenzfouriersynthese	$-1,20/+0,54 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$

Tab. I. Gitterkonstanten und Angaben zur Strukturbestimmung von **1**.Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm^2) in **1**. U_{eq} wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors berechnet. Der Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}
Ca	2259(1)	2500	2193(2)	203(7)
N11	3925(6)	2500	2667(9)	395(43)
N12	4765(5)	2500	2977(7)	283(38)
N13	5559(5)	2500	3277(8)	362(40)
N21	2589(4)	2500	-1230(7)	281(34)
N22	2299(5)	2500	-2806(7)	262(31)
N23	1998(5)	2500	-4370(7)	317(37)
O(W)	2225(3)	4170(2)	2135(5)	312(19)
H1(W)	2770(33)	4551(43)	1839(99)	963(278)
H2(W)	1675(33)	4562(42)	2327(90)	810(248)
N1	5910(3)	5599(3)	1550(5)	245(22)
C2	5206(4)	6156(4)	2703(7)	303(29)
C3	4312(4)	5580(4)	3093(7)	292(31)
N4	3848(3)	5237(3)	1333(5)	250(23)
C5	4556(4)	4704(3)	224(6)	208(25)
H1	6540(29)	6013(37)	1328(77)	672(210)
H21	5017(30)	6798(23)	2019(57)	281(138)
H22	5567(32)	6399(35)	3916(49)	404(153)
H31	4519(39)	4963(26)	3855(65)	478(166)
H32	3852(31)	5998(31)	3874(61)	429(162)
H4	3609(39)	5817(28)	594(69)	581(193)
H5	4830(33)	4133(26)	1079(56)	305(138)

umfaßte LP-Faktor; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die Struktur wurde mit Schweratommethoden gelöst (SHELXS-86 [14]). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden Differenzfouriersynthesen entnommen und in den anschließenden Verfeinerungszyklen unter Fixierung der H-Bindungen einbezogen. Die Lagen der H-Atome wurden isotrop, die der übrigen Atome anisotrop mittels full-matrix least-squares-Anpassung verfeinert. Die Konvergenz aller 133 Parameter wurde bei $R = 0,066$ bzw. $R_w = 0,058$ erreicht. Die Atomkoordinaten sowie die Temperaturfaktoren sind in Tab. II, wichtige Abstände und Bindungswinkel in Tab. III angegeben. Für die Berechnungen fanden die Programme SHELXS-86 [14], SHELX-76 [15] und X-Ray [16] Verwendung. Alle Berechnungen wurden an einer UNIVAC 1108/81 am Rechenzentrum Graz durchgeführt.

Weitere Informationen zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53418, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Präparation

Zu 15 ml HN_3 -gesättigter, wäßriger Calciumazidlösung (0,06 mol Ca) wurden tropfenweise 10 ml Ethylendiamin (0,15 mol) zugesetzt. Die Lösung wurde anschließend bei R.T. im Exsikkator über

Tab. III. Interatomare Abstände (pm) und Winkel (Grad) in **1**.

Ca–N11	235,1(9)	N1–C2	150,2(7)
Ca–N13 ^b	234,8(7)	N1–C5 ^a	148,4(6)
Ca–N21	248,1(5)	N4–C5	147,1(6)
Ca–N23 ^f	247,5(5)	N4–C3	149,1(6)
Ca–O(W) ^d	235,2(3) 2×	C2–C3	151,4(8)
N11–N12	119,2(11)	C5–C5 ^a	152,8(7)
N12–N13	117,9(10)	H1–N21 ^a	242(5)
N21–N22	119,3(7)	H4–N23 ^c	252(4)
N22–N23	119,1(8)	H1(W)–N4	182(5)
		H2(W)–N1 ^c	198(5)
Ca–N11–N12	177,6(5)	H1–N1–C5 ^a	113(3)
Ca–N13 ^b –N12 ^b	161,4(5)	C2–N1–H1	110(3)
Ca–N21–N22	149,5(5)	N1–C2–H21	111(2)
Ca–N23 ^f –N22 ^f	150,9(6)	N1–C2–H22	108(1)
N11–N12–N13	179,8(7)	C3–C2–H21	110(2)
N21–N22–N23	179,2(8)	C3–C2–H22	115(2)
O(W)–H1(W)–N4	177(5)	H21–C2–H22	103(3)
O(W)–H2(W)–N1 ^c	157(4)	C2–C3–H31	108(3)
N1–H1–N21 ^a	153(4)	C2–C3–H32	108(3)
N4–H4–N23 ^c	148(4)	N4–C3–H31	106(2)
C2–N1–C5 ^a	109,2(4)	N4–C3–H32	112(2)
N1–C2–C3	111,1(4)	H31–C3–H32	111(4)
C2–C3–N4	112,2(4)	C3–N4–H4	108(3)
C3–N4–C5	108,9(4)	C5–N4–H4	110(3)
N4–C5–N1 ^a	108,0(4)	N4–C5–H5	108(2)
N4–C5–C5 ^a	112,3(4)	C5 ^a –C5–H5	104(3)
N1 ^a –C5–C5 ^a	109,6(4)	N1 ^a –C5–H5	115(2)

Symmetrieoperationen: ^a 1–*x*, 1–*y*, –*z*; ^b –1/2+*x*, 1/2–*y*, 1/2–*z*; ^c 1/2–*x*, 1/2+*y*, 1/2+*z*; ^d *x*, –*y*+1/2, *z*; ^e 1/2–*x*, *y*, 1/2–*z*; ^f *x*, *y*, 1–*z*.

konz. H_2SO_4 eingeengt. Nach mehreren Wochen waren farblos transparente Kristalle von **1** angefallen. Die nur in geringer Ausbeute erhaltenen Einkristalle hatten gut ausgebildete Prismenflächen.

Analyse von $[\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$ (302,36)

Ber. Ca 13,26 N₃[–] 27,79 H₂O 11,92,

Gef. Ca 13,28 N₃[–] 27,87 H₂O 11,85.

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich für seine Unterstützung.

- [1] H. Krischner, *Monatsh. Chem.* **116**, 189 (1985).
- [2] H. Krischner und F. A. Mautner, *Z. Kristallogr.* **185**, 510 (1988).
- [3] W. May und H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch.* **33b**, 881 (1978).
- [4] P. Böttcher und H. Buchkremer-Hermanns, *Z. Naturforsch.* **42b**, 272 (1987).
- [5] H. Buchkremer-Hermanns, Dissertation, RWTH Aachen (1986).
- [6] P. Böttcher, H. Buchkremer-Hermanns, W. Hönle und H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **181**, 223 (1987).
- [7] F. A. Mautner, H. Krischner und Ch. Kratky, *Monatsh. Chem.* **118**, 567 (1978).
- [8] A. Taeb, H. Krischner und Ch. Kratky, *Z. Kristallogr.* **175**, 263 (1986).
- [9] A. Taeb, H. Krischner und Ch. Kratky, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **545**, 191 (1987).
- [10] H. Krischner, A. I. Saracoglu, F. A. Mautner und Ch. Kratky, *Z. Kristallogr.* **165**, 85 (1983).
- [11] F. A. Mautner, H. Krischner und Ch. Kratky, *Monatsh. Chem.* **119**, 921 (1988).
- [12] A. Taeb, H. Krischner und Ch. Kratky, *Z. Kristallogr.* **176**, 97 (1986).
- [13] F. A. Mautner, H. Krischner und Ch. Kratky, *Z. Kristallogr.* **176**, 85 (1986).
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen, BRD (1986).
- [15] G. M. Sheldrick, SHELX-76, a Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1976).
- [16] J. M. Stewart, The X-Ray System, version of 1976. Technical report TR-466 of the computer science center, University of Maryland, College Park, USA (1976).