

This cooperation was made possible by a scholarship to Bohumil Kratochvíl in accordance with the cultural agreement between Denmark and the Czechoslovak Socialist Republic.

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CIVIŠ, S., PODLAHOVÁ, J., LOUB, J. & JEČNÝ, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1395–1397.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- FALK, M. & KNOP, O. (1973). *Water in Stoichiometric Hydrates*, edited by F. FRANKS. New York: Plenum.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- PANGRÁC, J. & PODLAHOVÁ, J. (1981). *Collect. Czech. Chem. Commun.* **46**. In the press.
- PODLAHOVÁ, J., KRATOCHVÍL, B. & LANGER, V. (1981). *Inorg. Chem.* **20**. In the press.
- PODLAHOVÁ, J., LOUB, J. & JEČNÝ, J. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 328–330.
- PODLAHOVÁ, J. & PODLAHA, J. (1979). *Collect. Czech. Chem. Commun.* **44**, 1343–1352.
- RŮŽIČKOVÁ, J. & PODLAHOVÁ, J. (1978). *Collect. Czech. Chem. Commun.* **43**, 2853–2861.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 2071–2072

Die Struktur des *gem*-Diols Natriumglyoxylhydrat

VON RAINER MATTES UND GREGOR UCKELMANN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Gievenbecker Weg 9, 4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 2. März 1981; angenommen am 14. Mai 1981)

Abstract. C₂H₃O₄⁻ · Na⁺, sodium salt of 1,1-dihydroxyacetic acid: orthorhombic, *Pbcm*, *a* = 5.320 (2), *b* = 6.807 (3), *c* = 10.592 (4) Å, *V* = 383.6 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.97 Mg m⁻³, *μ* = 0.3 mm⁻¹, *F*(000) = 232; 534 reflexions; *R* = 0.031, *R'* = 0.044. The title compound belongs to the rare species of stable *gem*-diols. The (OH)₂HCCO₂⁻ anions are situated on crystallographic mirror planes. They form infinite chains by hydrogen bonds with the carboxylic oxygens as acceptors. The bond distances are similar to the values found in other *gem*-diols.

Einleitung. Nur wenige einfach aufgebaute Carbonylverbindungen bilden unter Wasseranlagerung stabile *gem*-Dihydroxyverbindungen. Ausser Chloral- und Cyclopropanon gehört auch das Na-Salz der Glyoxylsäure, OHC-COOH, zu dieser Gruppe. Im Zusammenhang mit Studien über die Schwingungsspektren von *gem*-Diolen, zur Konformation von Oxalsäurederivaten und zur Wasserstoffbrückenbindungen in kleinen Molekülen haben wir jetzt die Struktur von Na[CH(OH)₂COO] aufgeklärt. Strukturbestimmungen an Chloralhydrat (Brown & Levy, 1973), sowie einigen weiteren vielatomigen *gem*-Diolen

wie Ninhydrin (Medrud, 1969; siehe auch dort zitierte Literatur) liegen bereits vor, ebenso Untersuchungen zur Struktur und Konformation von Glyoxylsäure im Gaszustand (van Eijck & van Duijneveldt, 1977; siehe auch dort zitierte Literatur).

Die Intensitäten von 1104 Reflexen eines Kristalls der Grösse 0,25 × 0,3 × 0,5 mm wurden bei Zimmertemperatur mittels eines Syntax P2₁-Diffraktometers gemessen (Graphitmonochromator, Mo K α -Strahlung, $\theta/2\theta$ Scantechnik, Scan-Geschwindigkeit 4,86–29,3° min⁻¹, θ_{\max} = 30°, Messzeit Reflex:

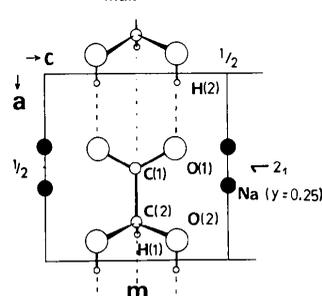


Fig. 1. Ausschnitt aus der Elementarzelle von Na[O₂CCH(OH)₂]. Zur Vereinfachung ist nur eine der vier Anionenketten eingezeichnet, die die Elementarzelle durchlaufen.

Tabelle 1. Orts- ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter (Standardabweichungen in Klammern)

$$B_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(B_{11} + B_{22} + B_{33}) \text{ ausser für H(1) und H(2).}$$

Lage	x	y	z	B_{iso} (\AA^2)	
Na	4(c)	6134 (1)	2500	5000	1,69 (3)
O(1)	8(e)	3964 (2)	323 (1)	3554 (1)	1,62 (3)
O(2)	8(e)	8864 (2)	960 (2)	3595 (1)	2,21 (4)
C(1)	4(d)	5032 (3)	281 (2)	2500	1,10 (4)
C(2)	4(d)	7909 (3)	80 (2)	2500	1,21 (5)
H(1)	4(d)	8339 (36)	-1300 (30)	2500	0,9 (3)
H(2)	8(e)	526 (42)	847 (30)	3592 (18)	3,7 (4)

Tabelle 2. Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^\circ$) (Standardabweichungen in Klammern)

C(1)–C(2)	1,537 (2)	O(1)–C(1)–O(1')	126,0 (1)
C(1)–O(1)	1,253 (1)	O(1)–C(1)–C(2)	117,0 (1)
C(2)–O(2)	1,401 (1)	C(1)–C(2)–O(2)	108,8 (1)
C(2)–H(1)	0,97 (2)	O(2)–C(2)–O(2')	111,7 (1)
O(2)–H(2)	0,89 (2)	H(2)–O(2)–C(2)	109,0 (1)
Na–O(1)	2,424 (1) $2\times$	O(1)···O(2)	2,748 (1)
Na–O(1')	2,458 (1) $2\times$	O(1)–H(2)–O(2)	173 (2)
Na–O(2)	2,329 (1) $2\times$		

Untergrund = 2:1). Eine empirische Absorptionskorrektur (ψ -scan) wurde angebracht. Zur Strukturbestimmung dienten 534 von 597 symmetrieunabhängigen Reflexen mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung aller Orts- und Temperaturparameter (Na, C, O anisotrop, H isotrop) konvergierte bei $R = 0,031$ und $R' [= (\sum w\Delta^2 / \sum wF_o^2)^{1/2}] = 0,044$. Tabelle 1 enthält die Orts- und isotropen Temperaturparameter, Tabelle 2 Bindungswinkel und Abstände. Fig. 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Elementarzelle.*

Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem Syntex E-XTL durchgeführt.

Diskussion. Das Anion liegt, wie auf Grund Schwingungsspektroskopischer Untersuchungen erwartet (Mattes & Uckelmann, 1980) im festen Zustand als *gem*-Diol vor. Es besitzt kristallographisch eine

* Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der anisotropen Temperaturparameter sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36177; 5 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Spiegelebene. Über Wasserstoffbrückenbindungen mittlerer Länge [2,748 (1) \AA] bilden die Anionen Ketten entlang den Spiegelebenen in [100]-richtung mit den Carboxylsauerstoffatomen als Akzeptoren (vgl. Fig. 1). Zwischen den Spiegelebenen, auf zweizähligen Achsen befinden sich die Na^+ -Ionen. Sie sind verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben.

Wie im Chloralhydrat oder Ninhydrin ist der C–OH-Abstand mit 1,401 (1) \AA auch im $(\text{HO})_2\text{HCCO}_2^-$ Ion signifikant kürzer als in Alkoholen oder auch in Glykolsäure (Ellison, Johnson & Levy, 1971; Pijper, 1971). Zur selben Aussage kommen auch *ab initio* Rechnungen an Methandiol (Jeffrey, Pople & Radom, 1972). In *gem*-Diolen ist der OCO-Winkel bis zu 4° grösser als der Tetraederwinkel. Der C–C-Abstand in $(\text{HO})_2\text{HCCO}_2^-$ ist mit 1,537 (2) \AA um etwa 0,02 \AA länger als in Glykolsäure. In beiden Stoffen sind die Kohlenstoffatome sp^3 - bzw. sp^2 -hybridisiert. Wir nehmen an, dass dieselben Gründe wie in zahlreichen Oxalsäurederivaten für diesen, relativ grossen Abstand verantwortlich sind (Niemer & Mattes, 1978). Die Dimensionen der Carboxylgruppe sind, wie ein Vergleich mit den Strukturen von Kaliummethyloxalat oder Kalium-S-methyl-monothiooxalat (Niemer & Mattes, 1978) zeigt, durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen geringfügig verändert: der C=O-Abstand ist mit 1,253 (1) \AA um ungefähr 0,01 \AA grösser, der OCO-Winkel um $ca\ 2^\circ$ kleiner als in den genannten Verbindungen. Das Sauerstoffatom O(1) ist tetraedrisch von C(1), Na($2\times$) und H(2) umgeben, O(2) dagegen planar von Na, C(2) und H(2). Die Konformation der $-\text{CH}(\text{OH})_2$ Gruppe stimmt nicht wie bei Chloralhydrat mit theoretischen Voraussagen überein (Jeffrey *et al.*, 1972). Die Konformation des gesamten Moleküls wird wohl im wesentlichen durch Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt.

Literatur

- BROWN, G. M. & LEVY, H. A. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 107–110.
 EIJCK, B. P. VAN & VAN DUJNEVELDT, F. B. (1977). *J. Mol. Struct.* **39**, 157–163.
 ELLISON, R. D., JOHNSON, C. K. & LEVY, H. A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 333–334.
 JEFFREY, G. A., POPLER, J. A. & RADOM, L. (1972). *Carbohydr. Res.* **25**, 117–131.
 MATTES, R. & UCKELMANN, G. (1980). Noch unveröffentlicht.
 MEDRUD, R. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 213–220.
 NIEMER, U. & MATTES, R. (1978). *Chem. Ber.* **111**, 2118–2122.
 PIJPER, W. P. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 344–348.