

## Die Kristall- und Molekülstruktur von *o*-Fluorbenzoesäure

VON J. KRAUSSE UND H. DUNKEN

Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Lessingstr. 10, Deutschland

(Eingegangen am 8. April 1965)

*o*-Fluorbenzoesäure kristallisiert im monoklinen System, Raumgruppe  $P2_1/c$ , mit vier Molekülen in einer Einheitszelle mit den Dimensionen

$$a = 6.71, b = 3.81, c = 25.05 \text{ \AA}; \beta = 99.9^\circ.$$

Die detaillierte Kristallstruktur wurde durch normale und generalisierte Elektronendichteprojektionen entlang der  $a$  und  $b$  Achsen und dreidimensionale Parameterverfeinerung bestimmt. Die Berechnungen basieren auf 356 beobachteten Strukturparametern. Die Moleküle treten als centrosymmetrische Dimere mit normalen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Carboxylgruppen auf. Die Molekülstruktur von *o*-Fluorbenzoesäure ist überfüllt. Die Spannung in einem planaren Modell für das Molekül wird durch ein  $21^\circ$  Drehen der Carboxylgruppe aus der Ebene des aromatischen Rings, sowie durch Valenzwinkelverzerrungen, aufgehoben. Die Anwesenheit von Wasserstoffatomen, die an der Wasserstoffbrücke teilnehmen, wurde nachgewiesen. Es gibt keine intermolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem Fluoratom und der Carboxylgruppe, jedoch kann eine starke van der Waals-Wechselwirkung zwischen dem Fluoratom und dem benachbarten Wasserstoffatom angenommen werden.

### 1. Einleitung

Die *o*-Halogenbenzoesäuren sind wegen sterischer Effekte im Hinblick auf Studien über van der Waals-Wechselwirkungen besonders interessant. Bei diesen Molekülen kommt es zu merklichen Abweichungen von der ebenen Molekülgestalt durch Abstoßungen zwischen dem Orthosubstituenten und der Carboxylgruppe, da bei ebener und symmetrischer Molekülgestalt einige Abstände kleiner als die van der Waals-Abstände sind (Ferguson & Sim, 1961*a*). Weiterhin tragen die Strukturbestimmungen der Orthohalogenbenzoesäuren zur Klärung möglicher Chelatbindungen zwischen dem Halogenatom und der Carboxylgruppe bei. Über deren Möglichkeit sind unterschiedliche Auffassungen bekannt (Forbes, Knight & Coffen, 1960; Kilpatrick & Mears, 1940; Brooks, Eglinton & Morman, 1961; McDaniel & Brown, 1955).

Die Strukturbestimmungen von *o*-Chlor- und *o*-Brombenzoesäure sind von Ferguson & Sim (1961*b*, 1962) durchgeführt worden. Die vorliegende Arbeit behandelt Durchführung und Ergebnisse der Strukturbestimmung von *o*-Fluorbenzoesäure.

### 2. Kristalldaten

*o*-Fluorbenzoesäure,  $C_7H_5O_2F$ ,  $F_p = 126^\circ C$   
 $d_{exp.} = 1,460 \text{ g.cm}^{-3}$  (Koglin, 1951),  $d_{roentg.} = 1,475 \text{ g.cm}^{-3}$

Monoklin,  $a = 6,71 \pm 0,015 \text{ \AA}$   
 $b = 3,81 \pm 0,01$   
 $c = 25,05 \pm 0,03 \quad \beta = 99,9^\circ \pm 0,1^\circ$

Als Raumgruppe ergab sich nach den Auslöschungsbedingungen  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^5$ ) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle ( $V = 630,6 \text{ \AA}^3$ ).

Zur Einkristallzüchtung erwies sich ein langsames Sublimationsverfahren als brauchbar. Geeignete Kri-

stalle wuchsen nach mehreren Wochen bei der Sublimation infolge eines geringen Temperaturunterschiedes bei etwa  $80^\circ C$ . Die Kristalle waren plättchen- und nadelförmig mit der kristallographischen  $b$ -Achse in Nadelrichtung und (001) als Plättchenfläche. Der grösste Einkristall ( $4 \times 0,75 \times 0,28 \text{ mm}$ ) liess sich senkrecht zur Nadelachse so spalten, dass auch Aufnahmen um die  $a$ -Achse gemacht werden konnten.

### 3. Messtechnik

Zur Raumgruppenbestimmung sind Drehkristall- und Weissenbergverfahren benutzt worden. Die Intensitäten der Reflexe wurden aus Weissenbergaufnahmen nach der Vielfachfilmtechnik von den  $h0l$ ,  $h1l$ ,  $0kl$  und  $1kl$ -Schichten ermittelt, jedoch ergaben sich Schwierigkeiten bei der genaueren Intensitätsbestimmung, da keine Kristalle mit günstigem Habitus hergestellt werden konnten und eine integrierende Weissenbergkamera nicht zur Verfügung stand. Es wurden daher die Intensitäten der meisten Reflexe an mehreren Kristallen verschiedener Gestalt vermessen und korrigiert, einige dieser Kristalle wurden ausserdem diffraktometrisch untersucht. Die Fehler aus den Abweichungen der so erhaltenen Intensitätswerte sind in Tabelle 1 angegeben. Die diffraktometrischen Messungen wurden einmal an einem kleinen Kristall (Querschnittsmasse  $0,03 \times 0,04$

Tabelle 1. Mittlerer Fehler der  $F_o$ -Werte (nur erfassbare Messfehler)

$F_o$	Reflextyp	
	$h0l$	$h1l, 0kl, 1kl$
> 40	4 %	6 %
15	5 %	8 %
10	8 %	11 %
< 10	15 %	15 %

mm) für die starken Reflexe durchgeführt, zum anderen wurden an einem grösseren Kristall die schwachen Reflexe vom Typ  $n(h0l)$   $n=1, 2, 3, \dots$  integrierend registriert. Letzteres war notwendig, da das übliche Schätzen schwacher Reflexe auf dem Film bei plättchenartigem Habitus sehr fehlerhaft sein kann. Die für starke Reflexe notwendige Extinktionskorrektur wurde aus dem Vergleich eines Pulverdiagrammes mit der aus den Einkristallmessungen berechneten Streukurve ermittelt. Es ergab sich, dass eine Korrektur nur für einige starke  $h1l$ -Reflexe notwendig war, also nicht für die  $h0l$ -Reflexe. Dies steht offensichtlich mit dem guten Kristallwachstum in  $b$ -Richtung in Übereinstimmung. Eine Absorptionskorrektur war bei den verwendeten Kristallen wegen des kleinen Absorptionskoeffizienten ( $\mu = 12,4 \text{ cm}^{-1}$  für Cu  $K\alpha$ -Strahlung) nicht erforderlich.

#### 4. Strukturbestimmung

Eine mögliche zentrosymmetrische dimere Molekül-anordnung konnte aus der Lage der  $\nu_{C=O}$  IR-Absorptionsbande angenommen werden (Krause, 1965). Mit dieser Annahme hat sich das Pattersondiagramm in der Projektion entlang der kurzen kristallographischen Achse leicht deuten lassen. Die erhaltenen Lagen für die Fluor-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wurden mittels Fouriermethoden (Elektronendichte- und Differenzdichteprojektionen auf (100) und (010) sowie eine verallgemeinerte Synthese mit den  $h1l$ -Reflexen) überprüft und verbessert (Krause, 1961). Die Elektronendichteprojektion auf (010) ist in Fig. 1 dargestellt. Die weitere Verbesserung der Koordinaten wurde auf der Basis eines minimalen  $R$ -Wertes durch vorgegebene Koordinatenvariationen mit isotropen Temperaturfaktoren erreicht, und zwar mit allen Reflexen, für die  $\sin \theta/\lambda \geq 0,4 \text{ \AA}^{-1}$  ist. Für die Berechnung der Struktur-faktoren wurden die Atomformfaktoren aus Arbeiten von McWeeny (1951) für Wasserstoff und von Berghuis, Haanappel, Potters, Loopstra, MacGillavry & Veenendaal (1955) für alle übrigen Atomsorten entnommen. Die  $R$ -Wertverbesserung war zwar klein, aber offensichtlich signifikant. Für die 356 gemessenen Struktur-faktoren wurde  $R=13,6\%$  erhalten, während für die

147  $h0l$ -Werte  $R=10,0\%$  war. Lässt man die Wasserstoffatome bei der Strukturfaktorberechnung unberücksichtigt, so erhöht sich der  $R$ -Wert für die  $h0l$ -Reflexe um 1,8% und für die  $h1l$ -Reflexe um 1,7%. Dies stimmt gut überein mit der bei der Chlorbenzoesäure gefundenen  $R$ -Werterhöhung von 1,6% (Ferguson & Sim, 1961*b*), wobei die Differenz zwischen diesem und unseren Werten auf das streustärkere Chloratom zurückgeführt werden kann. Ferguson & Sim konnten in der erwähnten Arbeit zeigen, dass die Benzolwasserstoffatome in der Differenzsynthese bei Benutzung eines anisotropen 'least-squares'-Programmes zur Berechnung der  $F_c$ -Werte klar hervortreten. Da eine derartige Berechnung nicht durchgeführt werden konnte, wurden bei der Berechnung solcher Differenz-synthesen diejenigen Fourierkoeffizienten weitgehend ausgeschaltet, bei denen der Streubeitrag der Wasserstoffatome gegenüber den Ungenauigkeiten der  $\Delta F$ -Werte klein ist. Bei Fig. 2(a) wurde die Fourierreihe bei  $\sin \theta/\lambda = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$  abgebrochen. Man erkennt bereits alle Wasserstoffatome, obwohl die Berechnung im Stadium vor der Koordinatenverfeinerung erfolgte. In Fig. 2(b), wo eine sogenannte Rechentemperatur ( $B=2,0 \text{ \AA}^2$ ) benutzt wurde, um die fehlerhaften Koeffizienten klein

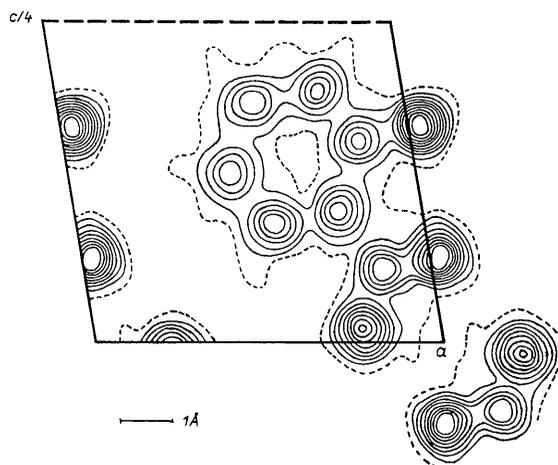


Fig. 1. Elektronendichte-Projektion auf (010).

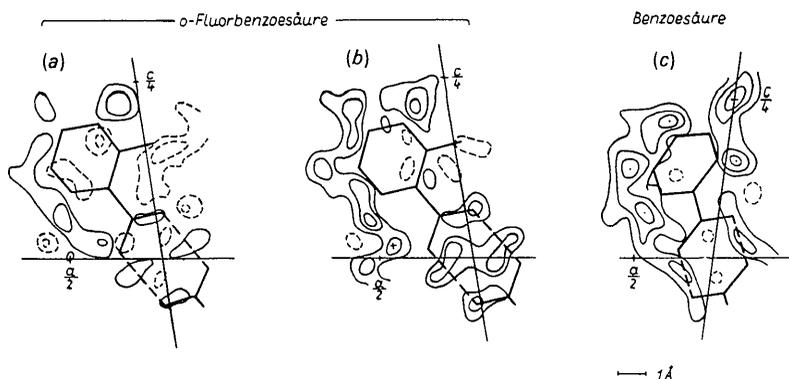


Fig. 2. Differenzsynthesen als Projektionen auf (010) für den Nachweis der Wasserstoffatome in *o*-Fluorbenzoesäure und Benzoesäure.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

Table 2 (cont.)

h k l F <sub>c</sub> F <sub>o</sub>					h k l F <sub>c</sub> F <sub>o</sub>					h k l F <sub>c</sub> F <sub>o</sub>					h k l F <sub>c</sub> F <sub>o</sub>										
1	0	0	30,1	31,2	0	14	-7,9	7,8	2	1	2	16,9	14,5	-3	1	18	-1,3	<5,0	0	3	7	-12,1	9,6		
2	0	0	21,5	24,3	5	0	14	-0,3	<5,0	3	1	2	8,1	11,7	-2	1	18	-4,8	7,8	-1	2	20	4,4	6,6	
3	0	0	23,2	24,3	6	0	14	-1,9	<5,0	4	1	2	-5,3	5,5	-1	1	18	-6,5	8,6	-1	2	19	-6,8	7,7	
4	0	0	25,1	23,7	7	0	16	-6,4	5,5	5	1	2	2,1	<5,0	0	1	18	-0,7	<5,0	-1	2	18	3,5	<5,0	
5	0	0	10,2	7,8	8	0	16	-6,1	4,7	6	1	2	6,2	7,0	1	1	18	0,5	<5,0	-1	2	17	0,7	<5,0	
6	0	0	-7,7	5,1	9	0	16	2,8	3,1	-6	1	3	3,6	<5,0	2	2	1	18	3,7	<5,0	-1	2	16	2,5	<5,0
7	0	0	1,0	1,5	10	0	16	2,4	3,0	-5	1	3	6,1	7,0	3	1	18	11,0	11,3	3	1	18	-4,7	6,2	
8	0	0	8,6	8,6	11	0	16	0,7	3,9	-4	1	11	12,4	11,0	4	1	18	9,9	7,5	-1	2	15	-1,1	<5,0	
9	0	0	10,9	9,0	12	0	16	-5,9	3,9	-3	1	3	-8,3	6,3	5	1	18	2,7	6,2	-1	2	13	-15,2	14,4	
10	0	0	14,4	14,9	13	0	16	15,9	16,1	-2	1	3	-1,7	<5,0	6	1	18	11,0	11,3	-1	2	11	7,2	9,7	
11	0	0	36,5	35,3	14	0	16	8,0	11,0	-1	1	3	-42,6	39,2	7	1	18	-3,3	5,0	-1	2	11	18,9	17,1	
12	0	0	15,7	15,7	2	0	16	7,9	5,9	0	1	3	33,9	33,3	8	1	18	-5,6	7,8	0	1	19	9,5	9,4	
13	0	0	-14,4	13,7	3	0	16	-1,2	<5,0	1	1	3	-28,3	21,6	9	1	18	-2,7	<5,0	1	1	19	-3,3	5,0	
14	0	0	-37,7	36,3	4	0	16	8,2	5,9	2	1	3	-1,6	<5,0	1	1	19	-1,3	<5,0	-1	2	8	-7,0	8,1	
15	0	0	21,1	22,0	5	0	16	4,3	4,0	3	1	3	-22,5	21,6	2	1	19	-7,7	7,1	-1	2	7	-17,9	16,3	
16	0	0	72,2	72,5	6	0	16	3,8	3,9	4	1	3	-2,4	<5,0	0	1	20	5,0	7,4	-1	2	6	-15,7	20,4	
17	0	0	-18,5	14,7	7	0	18	2,9	3,9	5	1	3	-2,9	7,4	-1	1	20	-2,7	<5,0	-1	2	5	5,9	5,8	
18	0	0	-24,4	25,1	8	0	18	4,6	4,7	6	1	3	-4,8	<5,0	-1	1	20	-20,0	26,2	-1	2	4	13,8	13,9	
19	0	0	-26,0	24,7	9	0	18	3,6	3,0	-5	1	3	-4,9	<5,0	0	1	20	-9,6	10,9	0	1	20	-30,1	29,1	
20	0	0	-8,3	5,5	10	0	18	12,8	9,4	-4	1	3	-1,5	<5,0	1	1	20	3,4	<5,0	1	2	2	29,9	29,1	
21	0	0	-8,2	8,8	11	0	18	6,1	9,0	-3	1	3	-1,6	16,4	2	1	20	7,9	11,7	-1	2	1	-20,8	20,5	
22	0	0	-8,9	7,9	12	0	18	28,0	27,8	-2	1	3	-2,3	<5,0	-1	1	20	-6,2	7,8	1	2	0	-12,7	14,3	
23	0	0	-3,0	<3,0	13	0	18	10,8	12,2	-1	1	4	12,8	14,1	-1	1	21	-9,6	6,8	-1	2	0	-6,9	9,3	
24	0	0	-2,3	<3,0	14	0	18	16,3	14,9	0	1	4	3,8	6,6	-1	1	21	-1,2	<5,0	1	2	0	-2,6	7,7	
25	0	0	3,4	3,0	15	0	18	-3,5	5,0	1	1	4	21,8	20,0	0	1	21	-13,0	13,7	1	2	3	6,8	9,3	
26	0	0	-3,6	<3,0	16	0	18	-3,1	3,1	2	1	4	10,9	11,7	-1	1	21	-1,4	<5,0	1	2	4	0,8	<5,0	
27	0	0	-7,3	5,1	17	0	18	-2,9	3,9	3	1	4	0,4	3,9	2	1	21	-5,8	6,2	1	2	5	1,4	<5,0	
28	0	0	-50,4	49,2	18	0	18	-3,9	3,9	4	1	4	4,9	6,6	-1	1	22	14,8	19,6	1	2	6	-13,3	15,5	
29	0	0	12,6	14,5	19	0	20	0,6	3,0	5	1	4	3,5	<5,0	-1	1	22	1,6	<5,0	1	2	7	-5,5	<5,0	
30	0	0	-45,1	43,3	20	0	20	9,6	9,2	6	1	5	-0,2	<5,0	0	1	22	-8,0	10,5	1	2	8	-13,3	12,2	
31	0	0	13,0	13,7	21	0	20	3,6	3,0	7	1	5	0,4	<5,0	1	1	22	3,0	<5,0	1	2	9	7,7	9,5	
32	0	0	-27,1	27,2	22	0	20	1,3	<3,0	8	1	5	-3,1	<5,0	-1	1	22	5,4	7,4	1	2	10	-6,9	7,5	
33	0	0	5,8	7,4	23	0	20	-1,6	3,5	9	1	5	-2,7	<5,0	-1	1	23	-10,2	12,9	1	2	11	4,5	<5,0	
34	0	0	-4,1	4,1	24	0	20	1,7	2,1	10	1	5	-9,4	5,1	0	1	23	2,4	<5,0	1	2	12	2,8	<5,0	
35	0	0	0,5	<3,0	25	0	20	0,1	2,1	11	0	5	-9,4	12,1	-1	1	23	-3,3	<5,0	1	2	13	-3,7	<5,0	
36	0	0	-2,2	3,1	26	0	20	-9,9	6,3	12	0	5	-0,9	<5,0	1	1	24	-15,0	15,3	1	2	14	-2,2	<5,0	
37	0	0	-2,5	<3,0	27	0	20	-13,9	13,2	13	0	5	11,7	16,2	-1	1	24	-15,0	15,3	-1	2	15	-3,2	<5,0	
38	0	0	-4,7	8,0	28	0	20	-4,1	4,7	14	0	5	-2,1	<5,0	0	2	0	0,5	<5,0	1	2	16	7,8	<5,0	
39	0	0	-0,7	<3,0	29	0	20	-5,0	4,0	15	0	5	0,7	<5,0	0	2	1	-6,7	6,7	1	2	18	3,7	<5,0	
40	0	0	-19,3	16,5	30	0	20	-3,5	5,0	16	0	5	-3,5	<5,0	0	2	2	-10,1	9,6	1	2	19	-1,0	<5,0	
41	0	0	-5,6	6,5	31	0	20	-7,6	9,0	17	0	6	1,2	<5,0	0	2	3	-4,8	<5,0	1	2	20	-8,4	8,9	
42	0	0	-3,0	3,1	32	0	20	-1,3	2,8	18	0	6	5,7	9,0	0	2	4	-12,9	10,3	1	2	21	0,1	<5,0	
43	0	0	-7,0	11,4	33	0	20	-1,5	4,4	19	0	6	7,1	7,8	0	2	5	7,5	<5,0	1	2	22	-9,7	9,1	
44	0	0	31,0	32,9	34	0	20	-1,9	4,7	20	0	6	20,3	19,2	0	2	6	-3,5	<5,0	-1	3	12	6,5	6,6	
45	0	0	-16,8	15,9	35	0	20	-3,0	2,4	21	0	6	-0,8	<5,0	0	2	7	-17,1	16,8	-1	3	11	-5,7	<5,0	
46	0	0	-9,6	9,8	36	0	20	-3,9	2,4	22	0	6	-1,6	15,3	0	2	8	-19,4	16,8	-1	3	10	4,3	<5,0	
47	0	0	-7,4	6,3	37	0	20	-8,4	7,1	23	0	6	-15,3	14,6	0	2	9	-10,8	14,4	-1	3	9	3,7	<5,0	
48	0	0	-1,9	<3,0	38	0	20	-2,6	3,0	24	0	6	8,6	8,6	0	2	10	-10,8	14,4	-1	3	8	0,6	<5,0	
49	0	0	-6,8	7,4	39	0	20	-0,7	<3,0	25	0	6	-13,4	13,3	0	2	11	-15,4	15,4	-1	3	7	-0,3	<5,0	
50	0	0	-3,8	3,2	40	0	20	-2,4	<3,0	26	0	6	-8,8	7,9	0	2	12	-6,4	12,0	-1	3	6	4,2	<5,0	
51	0	0	-3,6	3,9	41	0	20	2,7	<3,0	27	0	6	-4,3	<5,0	0	2	13	-1,7	<5,0	-1	3	5	4,4	<5,0	
52	0	0	5,8	3,2	42	0	20	2,5	<3,0	28	0	6	-2,5	<5,0	0	2	14	1,2	<5,0	-1	3	4	4,8	<5,0	
53	0	0	16,0	16,9	43	0	20	-6,4	6,3	29	0	6	13,7	9,1	0	2	15	7,9	9,0	-1	3	3	4,3	<5,0	
54	0	0	-11,3	5,9	44	0	20	-1,1	3,1	30	0	6	3,7	5,0	0	2	16	8,9	9,4	-1	3	2	2,8	9,7	
55	0	0	-33,1	33,7	45	0	20	-2,1	3,5	31	0	6	-5,8	6,6	0	2	17	-0,5	<5,0	-1	3	1	1,1	<5,0	
56	0	0	-29,1	29,7	46	0	20	1,2	<3,0	32	0	6	-16,3	16,4	0	2	18	2,8	<5,0	-1	3	0	-10,2	9,7	
57	0	0	-39,6	41,0	47	0	20	1,7	<3,0	33	0	6	-32,2	29,4	0	2	19	3,1	7,0	-1	3	0	4,8	5,8	
58	0	0	-42,3	43,1	48	0	20	-1,1	3,0	34	0	6	-5,1	10,9	0	2	20	6,3	7,0	-1	3	0	-5,0	<5,0	
59	0	0	-21,3	23,5	49	0	26	-1,6	<3,0	35	0	6	-21,7	15,7	-1	1	17	-1,6	14,1	0	3	0	5,4	<5,0	
60	0	0	-20,9	17,2	50	0	26	-7,5	8,6	36	0	6	-15,7	16,4	0	3	1	-5,4	<5,0	1	3	0	-2,7	<5,0	
61	0	0	0,1	<3,0	51	0	26	-3,8	5,5	37	0	6	-12,4	10,6	0	3	2	-2,7	<5,0	1	3	0	4,6	<5,0	
62	0	0	-15,0	13,4	52	0	26	-5,1	5,1	38	0	6	-6,0	<5,0	0	3	3	4,8	15,0	1	3	0	7,8	6,6	
63	0	0	-1,9	2,9	53	0	30	0,8	3,0	39	0	6	-6,7	6,7	0	3	4	-6,8	12,0	1	3	0	7,8	6,6	
64	0	0	-4,2	3,2	54	0	30	-2,8	<3,0	40	0	6	-7,3	7,8	0	3	5	-5,1	9,1	1	3	0	-9,2	8,6	
65	0	0	-6,1	5,7	55	0	30	0,1	<3,0	41	0	6	-11,0	11,7	0	3	6	-5,9	<5,0	1	3	0	4,8	5,8	
66	0																								

wahrscheinlich für das Differenzdiagramm der Benzoesäure massgebend, denn auch diese kristallisiert in plättchenförmigen Nadeln mit (001) als Plättchenfläche.

### 5. Koordinaten, Moleküldimensionen und deren Genauigkeit

Die auf der Grundlage der 356 gemessenen Strukturfaktoren erhaltenen bestmöglichen Koordinaten der 10 streustarken Atome der monomeren Moleküleinheit sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Atomkoordinaten

Atom	x	y	z
F	0,048	0,110	0,1702
O(1)	0,034	0,010	0,0675
O(2)	0,775	0,220	0,0095
C(1)	0,763	0,225	0,1025
C(2)	0,855	0,235	0,1560
C(3)	0,759	0,350	0,1965
C(4)	0,564	0,490	0,1855
C(5)	0,469	0,510	0,1315
C(6)	0,568	0,395	0,0910
C(7)	0,865	0,160	0,0580

Bei den Berechnungen erwies sich ein isotroper Temperaturfaktor  $B=4,5 \text{ \AA}^2$  als gut, nur für Fluor musste bei den  $h0l$ -Reflexen  $B=3,5 \text{ \AA}^2$  verwendet werden.

Mit den angegebenen Atomkoordinaten erhält man für die Ebene des Benzolringes die Gleichung

$$-0,807x' - 1,055y + 0,875z' + 0,784 = 0$$

und für die Karboxylgruppe

$$-1,996x' - 2,185y + 0,669z' + 2,017 = 0,$$

wobei die Variablen zum orthogonalen und in  $\text{\AA}$ -Einheiten normierten Achsensystem gehören. Die Abweichungen der Atome von der Benzolringebene sind in Tabelle 4 angegeben. Der Winkel zwischen Benzol- und Karboxylebene beträgt  $21^\circ$ .

Tabelle 4. Abweichungen von der Ebene des Benzolringes

Atom	Abstand
C(1)	-0,002 $\text{\AA}$
C(2)	-0,002
C(3)	+0,001
C(4)	+0,002
C(5)	0,000
C(6)	+0,001
C(7)	-0,073
O(1)	+0,048
O(2)	-0,140
F	+0,005

Die interessanten Abstände zwischen den Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Fluoratomen im Molekül sind in Fig. 3 und zu Atomen der Nachbarmoleküle in Tabelle 5 angegeben.

Die Ungenauigkeiten der Atomkoordinaten wurden als mittlere Standardabweichungen anhand einiger individuell berechneter Werte abgeschätzt und betragen für

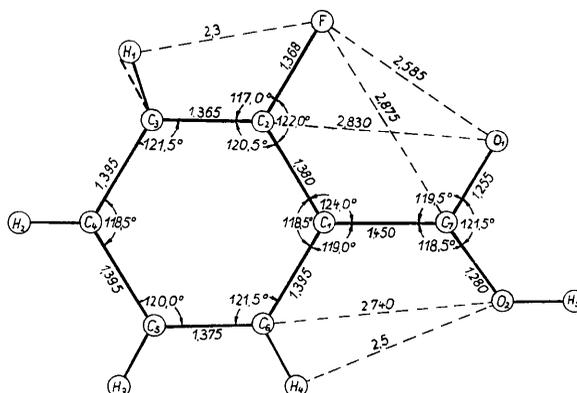


Fig. 3. Zwischenatomare Abstände und Bindungswinkel in *o*-Fluorbenzoesäure.

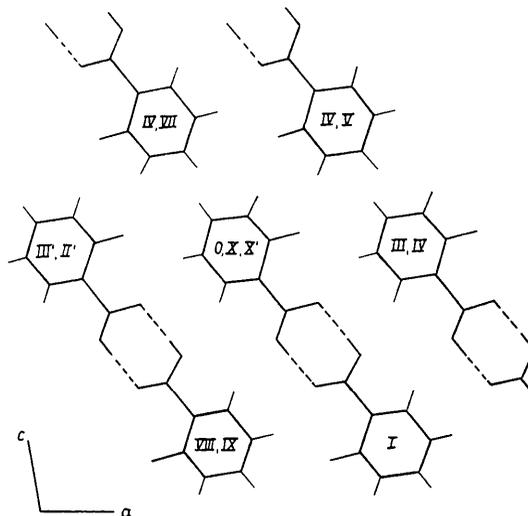


Fig. 4. Molekülanordnung in der Projektion auf (010).

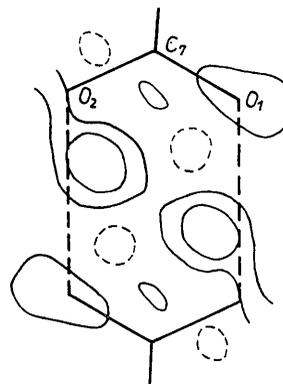


Fig. 5. Differenzsynthese in der Ebene der Karboxylgruppen zur Darstellung des Karboxylwasserstoffes.

Kohlenstoff  $\sigma(x)=\sigma(z)=0,014 \text{ \AA}$ ,  $\sigma(y)=0,022 \text{ \AA}$ ;  
 Sauerstoff  $\sigma(x)=\sigma(z)=0,010 \text{ \AA}$ ,  $\sigma(y)=0,018 \text{ \AA}$ ;  
 Fluor  $\sigma(x)=\sigma(z)=0,009 \text{ \AA}$ ,  $\sigma(y)=0,016 \text{ \AA}$ .

Möglicherweise sind diese Fehler jedoch kleiner, da mangels guter Anpassung hochindizierter Struktur-faktoren durch anisotrope Temperaturfaktoren die  $\sigma$ -Werte ungünstig beeinflusst werden. Andererseits können die  $\sigma(y)$ -Werte einzelner Atome wesentlich grösser sein, da die Anzahl der gemessenen  $h2l$ - und  $h3l$ -Reflexe verhältnismässig klein ist. Mit den angeführten  $\sigma$ -Werten erhält man unter Berücksichtigung der Moleküllage die Fehler der Bindungslängen zu  $0,023 \text{ \AA}$  für C-C,  $0,021$  für C-O und  $0,019$  für C-F; die Fehler der zwischenmolekularen Abstände werden im Mittel um 20% grösser sein. Für die Bindungswinkel kann man einen Fehler von  $1,5^\circ$  annehmen.

## 6. Strukturdiskussion

Hinsichtlich der sterischen Effekte zeigt die Karboxylgruppe grosse Abweichungen von der ebenen Molekülgestalt. Sowohl der Winkel von  $21^\circ$  zwischen Benzol- und Karboxylebene als auch die Aufweitung einiger Valenzwinkel vom normalen Wert  $120^\circ$  auf  $122^\circ$  [ $\angle \text{FC(2)C(1)}$ ] bzw.  $124^\circ$  [ $\angle \text{C(2)C(1)C(7)}$ ] deuten auf eine nebensvalente Abstossung zwischen dem Fluoratom und der Karboxylgruppe hin. Die beobachteten Abstände  $\text{F} \cdots \text{O(1)}$  ( $2,585 \text{ \AA}$ ) und  $\text{F} \cdots \text{C(7)}$  ( $2,875 \text{ \AA}$ )

sind im Gleichgewichtszustand kleiner als die Summe der van der Waals-Radien\* ( $2,75 \text{ \AA}$  und  $3,35 \text{ \AA}$ ). Bemerkenswert ist jedoch, dass im Gegensatz zur Molekülstruktur der *o*-Chlor- und *o*-Brombenzoesäure bei der *o*-Fluorbenzoesäure das Halogen keine signifikante Abweichung aus der Ebene des Benzolringes zeigt und der Valenzwinkel C(1)C(7)O(1) ( $119,5^\circ$ ) nicht aufgeweitet ist. Letzteres, die grössere Abweichung von der Benzolebene durch C(7) [ $-0,073 \text{ \AA}$  im Vergleich zu  $+0,048$  für O(1)] und die grössere Differenz zwischen beobachteten und van der Waals-Abstand für  $\text{F} \cdots \text{C(7)}$  [ $0,48 \text{ \AA}$  im Vergleich zu  $0,17$  für  $\text{F} \cdots \text{O(1)}$ ] deuten darauf hin, dass die Abstossung zwischen F und C(7) in diesem Molekül stärker als zwischen F und O(1) ist. Ferner muss man zwischen C(2) und O(1) bzw. C(6) und O(2) weitere starke Abstossungseffekte berücksichtigen, denn beide Abstände sind kleiner als der entsprechende van der Waals-Abstand ( $2,740 \text{ \AA}$  bzw.  $2,830 \text{ \AA}$  im Vergleich zu  $3,30$ ). Da nun der Abstand C(6)  $\cdots$  O(2) kleiner als der äquivalente Abstand C(2)  $\cdots$  O(1) ist, wird auch die relativ grosse Abweichung des Atoms O(2) von der Benzolebene ( $-0,140 \text{ \AA}$ ) verständlich. Die Tatsache, dass das Fluoratom innerhalb der Fehlergrenze keine Abweichung von der Ebene des Benzolringes zeigt, lässt sich wohl in erster

\*  $R_{\text{O}}=1,4 \text{ \AA}$ ;  $R_{\text{F}}=1,35 \text{ \AA}$  und  $R_{\text{H}}=1,2 \text{ \AA}$  nach Pauling (1964).  $R_{\text{C(1)}} = \dots = R_{\text{C(6)}} = 1,9 \text{ \AA}$  nach Awojan & Strutschkow (1961).  $R_{\text{C(7)}} = 2,0 \text{ \AA}$  nach Ferguson & Sim (1961b, 1962).

Tabelle 5. Kurze zwischenmolekulare Abstände in  $\text{ \AA}$   
 (Abstände bis zu  $4 \text{ \AA}$ , ausgenommen Abstände zu und zwischen Wasserstoffatomen)

Abstände zu Molekülen in *a*-Richtung:

F $\cdots \cdots$ C(5, II)	3,49	O(1) $\cdots \cdots$ C(5, II)	3,62	O(2, VIII) $\cdots \cdots$ C(6)	3,44
F $\cdots \cdots$ C(4, II)	3,71	O(1) $\cdots \cdots$ C(5, III)	3,62	O(2, VIII) $\cdots \cdots$ C(5)	3,77
F $\cdots \cdots$ C(5, III)	3,88	O(1) $\cdots \cdots$ C(6, II)	3,82	O(2, IX) $\cdots \cdots$ C(6)	3,95

Ausserdem die Abstände zu den Molekülen III' und II', die analog denen zu III und II sind, ferner O(2)  $\cdots \cdots$  C(6, VIII), C(5, VIII), C(6, IX)

Abstände zu Molekülen in *b*-Richtung:

F(X) $\cdots \cdots$ C(2)	3,57	C(4) $\cdots \cdots$ C(3, X)	3,52	C(2) $\cdots \cdots$ C(2, X)	3,81
F(X) $\cdots \cdots$ C(3)	3,61	C(6) $\cdots \cdots$ C(1, X)	3,52	C(3) $\cdots \cdots$ C(3, X)	3,81
F $\cdots \cdots$ F(X)	3,81	C(4) $\cdots \cdots$ C(2, X)	3,59	C(4) $\cdots \cdots$ C(4, X)	3,81
O(1, X) $\cdots \cdots$ C(7)	3,43	C(5) $\cdots \cdots$ C(1, X)	3,60	C(5) $\cdots \cdots$ C(5, X)	3,81
O(1, X) $\cdots \cdots$ C(1)	3,59	C(3) $\cdots \cdots$ C(2, X)	3,61	C(6) $\cdots \cdots$ C(2, X)	3,81
O(2) $\cdots \cdots$ C(7, X)	3,80	C(5) $\cdots \cdots$ C(6, X)	3,62	C(7) $\cdots \cdots$ C(7, X)	3,81
O(1, X) $\cdots \cdots$ C(2)	3,99	C(6) $\cdots \cdots$ C(7, X)	3,70	C(4) $\cdots \cdots$ C(1, X)	3,94
O(2) $\cdots \cdots$ O(1, X)	3,65	C(1) $\cdots \cdots$ C(7, X)	3,72	C(6) $\cdots \cdots$ C(2, X)	3,94
O(1) $\cdots \cdots$ O(1, X)	3,81	C(5) $\cdots \cdots$ C(2, X)	3,76	C(5) $\cdots \cdots$ C(3, X)	3,95
O(2) $\cdots \cdots$ O(2, X)	3,81	C(1) $\cdots \cdots$ C(1, X)	3,81	C(1) $\cdots \cdots$ C(2, X)	3,98
Ausserdem Abstände zu X', die denen zu X analog sind.				C(5) $\cdots \cdots$ C(4, X)	3,99

Abstände zu Molekülen in *c*-Richtung:

O(1) $\cdots \cdots$ O(2, I)	2,64	F $\cdots \cdots$ C(3, IV)	3,51	C(4) $\cdots \cdots$ C(4, VI)	3,97
------------------------------	------	----------------------------	------	-------------------------------	------

(Wasserstoffbrückenabstand)

Weiterhin die analogen Abstände O(2)  $\cdots \cdots$  O(1, I), F(V)  $\cdots \cdots$  C(3), C(4)  $\cdots \cdots$  C(4, VII)

Molekülpositionen (siehe auch Abbildung 4):

I: $2-x, -y, -z$	III': $x-1, y-1, z$	VII: $1-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$
II: $1+x, y, z$	IV: $2-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$	VIII: $1-x, -y, -z$
II': $x-1, y, z$	V: $2-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$	IX: $1-x, 1-y, -z$
III: $1+x, y-1, z$	VI: $1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$	X: $x, y+1, z$
		X': $x, y-1, z$

Linie auf die sehr starke (C–F)-Bindung zurückführen. Ausserdem wirkt die nebenvalente Wechselwirkung mit dem benachbarten Benzolwasserstoff stabilisierend auf die ebene Anordnung. Sie kann als schwache Chelatbindung angesehen werden. Dafür sprechen die beiden Bindungswinkel FC(2)C(3) und C(2)C(3)H, die kleiner als 120° sind und die Verkürzung des Abstandes H(1) ··· F um etwa 0,25 Å im Vergleich zur Summe der van der Waals-Radien. Durch die Winkelspannung dieser 'Chelatbindung' ist die Verkürzung etwas vermindert, so dass man für eine lineare Bindung etwa 0,4 Å annehmen könnte. Vergleichsweise beträgt diese Verkürzung etwa 0,9 Å für eine normale Wasserstoffbrücke. Eine Abschätzung der Bindungsenergie auf Grund der Winkelspannung ergibt etwa 1 kcal.Mol.<sup>-1</sup>.

Die hauptvalenten Bindungsabstände sind ähnlich denen in anderen Benzoessäurederivaten. Da gegenwärtig eine Reihe guter Strukturauflösungen solcher Derivate bekannt ist, erscheint es zweckmässig, die Daten zum Vergleich tabellarisch zusammenzustellen. Bei den angegebenen Säuren zeigt der Benzolring keine signifikante Abweichung von der ebenen Gestalt. Die Bindungslängen im Benzolring schwanken bei der *o*-Fluorbenzoessäure nur innerhalb der Fehlergrenze um den in Tabelle 6 angegebenen Mittelwert. Im Vergleich zum Benzol (Cox, Cruickshank & Smith, 1958) ist dieser Mittelwert nur um 0,008 Å kleiner, und zwar kann diese Abweichung durch die unberücksichtigte thermische Molekülbewegung (Oszillation) erklärt werden. Weiterhin könnten ein mesomerer Effekt und die van der Waals-Wechselwirkungen reale Abweichungen vom Mittelwert bewirken, jedoch kann man in der Tabelle 6 keine Systematik feststellen. Beispielsweise sollte der Abstand C(1)–C(2) der *o*-Brombenzoessäure durch die nebenvalente Abstossung zwischen Halogen und Karboxylgruppe und durch den +*M*-Effekt im Vergleich zur *o*-Chlorbenzoessäure wesentlich grösser als der Mittelwert sein. Möglicherweise ist dies ein Hinweis für systematische Fehler, auf die auch schon in Kapitel 4 anhand der Fig. 2 hingewiesen wurde. Weitere Hinweise für solche Fehler erhält man bei der

Bestimmung von Molekülschwingungen aus den anisotropen Temperaturfaktoren (Krause & Dunken, 1964).

Der Nachweis der Carboxylwasserstoffe konnte durch die Differenzsynthesen (Fig. 2 u. 5) hinsichtlich der Transstellung zum *o*-Substituenten eindeutig gestaltet werden. In der gleichen Stellung wurde auch bei *o*-Chlorbenzoe- und bei Salicylsäure das Wasserstoffatom gefunden. Dies gilt allgemein für alle in Tabelle 6 aufgeführten Säuren, wenn man annimmt, dass das Wasserstoffatom an dem Sauerstoffatom gebunden ist, welches den grösseren Abstand zum exocyclischen Kohlenstoffatom hat. Intermolekular bewirkt der Carboxylwasserstoff eine Brückenbindung, so dass diese Säuren im festen Zustand Molekülgitter von Dimeren bilden. Die dimeren Molekülkomplexe sind durch die Wasserstoffbrückenbindungen zentrosymmetrisch aufgebaut. Der Abstand zwischen zwei Brückensauerstoffatomen beträgt bei der *o*-Fluorbenzoessäure 2,64 Å und deutet somit im Vergleich zu anderen organischen Säuren auf eine normale Wasserstoffbrückenbindung hin. IR-spektroskopisch konnten die dimeren Moleküle auch im Dampfzustand anhand der Frequenzverschiebung der dimeren  $\nu_{C=O}$ -Bande als normal ( $\Delta\bar{\nu}=49\text{ cm}^{-1}$ ) nachgewiesen werden. Somit ist eine Chelatbindung vom Typ F···H–O bei der *o*-Fluorbenzoessäure ausgeschlossen und in Lösung sehr unwahrscheinlich.

Die zwischenmolekulare Bindung der Molekülkomplexe im Kristall lässt sich durch die in Tabelle 6 angegebenen kurzen zwischenmolekularen Abstände abschätzen. Diese Abstände sind grösser als 3 Å und deuten somit auf normale van der Waals-Wechselwirkungen hin, man erkennt aber an der Anzahl der Wechselwirkungspartner in den verschiedenen Achsenrichtungen, dass die zwischenmolekulare Bindung stark anisotrop ist. Es ergibt sich die stärkste Bindung in *b*-Richtung, während in *c*-Richtung die Bindung relativ schwach ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem plättchen- bzw. nadelförmigen Habitus der durch Sublimation erhaltenen Kristalle.

Tabelle 6. Bindungsabstände und Winkel in Benzoessäurederivaten

(a) Karboxylgruppe		Abstände in Å				Literatur	
Säure	C=O	C–O	C <sub>exocycl.</sub> –C <sub>arom.</sub>	∠O=C–O			
Benzoessäure	1,24	1,29	1,48	122°	Sim, Robertson & Goodwin, (1955)		
Naphthoesäure	1,25	1,28	1,40	110°	Trotter (1960)		
Salicylsäure	1,241	1,333	1,458	120,2°	Cochran (1953)		
<i>o</i> -Fluorbenzoessäure	1,255	1,280	1,450	121,5°			
<i>o</i> -Chlorbenzoessäure	1,203	1,295	1,521	124,5°	Ferguson & Sim (1961 <i>b</i> )		
<i>o</i> -Brombenzoessäure	1,202	1,346	1,487	120,4°	Ferguson & Sim (1962)		

(b) Benzolring		Abstände in Å								
Säure	C(1)–C(2)	C(2)–C(3)	C(3)–C(4)	C(4)–C(5)	C(5)–C(6)	C(6)–C(1)	Mittelwert	Fehler		
Benzoessäure	1,39	1,41	1,37	1,36	1,42	1,39	1,390	0,016		
Salicylsäure	1,393	1,411	1,369	1,374	1,371	1,414	1,389	0,009		
<i>o</i> -Fluorbenzoessäure	1,380	1,365	1,395	1,395	1,375	1,395	1,384	0,023		
<i>o</i> -Chlorbenzoessäure	1,405	1,386	1,386	1,362	1,407	1,365	1,385	0,009		
<i>o</i> -Brombenzoessäure	1,362	1,427	1,385	1,363	1,440	1,384	1,394	0,020		

## References

- AWOJAN, R. L. & STRUTSCHKOW, JU. T. (1961). *Z. Strukt. Khim. SSSR*, **2**, 719.
- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA. B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- BROOKS, C. J. W., EGLINTON, G. & MORMAN, J. F. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 106.
- COCHRAN, W. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 260.
- COX, E. G., CRUICKSHANK, D. W. J. & SMITH, J. A. S. (1958). *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 1.
- FERGUSON, G. & SIM, G. A. (1961a). *Proc. Chem. Soc.* 1961, p. 162.
- FERGUSON, G. & SIM, G. A. (1961b). *Acta Cryst.* **14**, 1262.
- FERGUSON, G. & SIM, G. A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 346.
- FORBES, W. F., KNIGHT, A. R. & COFFEN, D. L. (1960). *Canad. J. Chem.* **38**, 728.
- KILPATRICK, M. & MEARS, W. H. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 3051.
- KOGLIN, W. (1951). *Kurzes Handbuch der Chemie*. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht.
- KRAUSSE, J. (1961). *Z. Chem.* **1**, 92.
- KRAUSSE, J. & DUNKEN, H. (1964). *Phys. Stat. Sol.* **6**, 467.
- KRAUSSE, J. (1965). Wird eingereicht in *Z. Chem.*
- MCDANIEL, D. H. & BROWN, M. C. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3756.
- MCWEENY, R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 513.
- PAULING, L. (1964). *Die Natur der chemischen Bindung*. 2. deutsche Auflage, Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie.
- SIM, G. A., ROBERTSON, J. M. & GOODWIN, T. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 157.
- TROTTER, J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 732.

*Acta Cryst.* (1966). **20**, 73

## The Crystal and Molecular Structure of Glyoxime

BY M. CALLERI AND G. FERRARIS

*Istituto di Mineralogia dell'Università di Torino, Italy*

AND D. VITERBO

*Istituto di Chimica-Fisica dell'Università di Torino, Italy*

(Received 12 May 1965)

Glyoxime,  $\text{H}_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$ , crystallizes in the monoclinic system, prismatic class, with two molecules per unit cell and belongs to space group  $P2_1/c$ . Unit-cell parameters are:

$$a_0 = 3.868 \pm 0.011, b_0 = 4.414 \pm 0.015, c_0 = 10.949 \pm 0.035 \text{ \AA}; \beta = 91^\circ 10'.$$

Optical properties:  $\alpha = 1.482$ ;  $\beta = 1.641$ ;  $\gamma = 1.856$ ; optic axial plane parallel to (010);  $2V = 89^\circ 30'$ ;  $\hat{\alpha}\gamma \approx 7^\circ 30'$ .

A three-dimensional analysis has been performed, based on all the reflexions accessible with Cu  $K\alpha$  radiation, and the final  $R$  value, for 249 'observed' reflexions, is 6.9%.

Glyoxime molecules are in the oxime form, planar and in the *anti-s-trans* configuration, therefore with symmetry  $C_{2h}$ ; the molecular plane is sensibly parallel to (111). The molecules are linked by a net of hydrogen bonds, O-H - - N, of length 2.811 Å; the successive sheets of molecules, along the  $x$  axis, are joined only by van der Waals forces.

In recent years several papers have been published on the structure of oximes and dioximes, since they have the interesting property of forming complexes with transition metals (*cf.* Hamilton, 1961). The authors therefore decided to undertake the study of the crystal structure of glyoxime and of some of its derivatives, also with the aim of integrating the long series of studies on  $\alpha$ -dioximes published by G. Ponzio and co-workers in the Chemistry Institute of Turin.

In this paper the structure of glyoxime,  $\text{H}_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$ , on which Milone & Borello (1957) published an infrared spectrophotometric study, is described. Milone & Borello ascribed glyoxime to space group  $P2_1/c$  and suggested that glyoxime molecules in the solid state

are planar, in the *anti-s-trans* configuration and linked together by hydrogen bonds of medium strength, like dimethylglyoxime (Merritt & Lanterman, 1952).

### Experimental

#### *Preparation; goniometric and optical data*

Glyoxime was prepared by reaction between hydroxylamine hydrochloride and glyoxal, made by acid hydrolysis of its bisulphite compound, by the method of Wittemberg & Meyer (1883) and recrystallized from water. The colourless transparent crystals (m.p. 178 °C) used in the present work were grown from either aqueous alcoholic or acetic acid solutions. From goni-