

Die Kristallstruktur des (Äthylendiamin)zink(II)-benzohydroxamat-hydrats, $\text{ZnC}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_7$

Siegfried Göttlicher* und Peter Ochsenreiter

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 24. August 1973

Die Kristallstruktur des (Äthylendiamin)zink(II)-benzohydroxamat-hydrats, $\text{ZnC}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_7$, wurde röntgenographisch bestimmt. Die Substanz kristallisiert mit vier Molekülen pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten sind $a = 15.83 \text{ \AA}$, $b = 17.16 \text{ \AA}$, $c = 9.55 \text{ \AA}$, $\beta = 92.6^\circ$. Es liegt ein verzerrter oktaedrischer Zink-Komplex vor mit zwei Benzohydroxamat-Ionen und einem Äthylendiamin-Molekül als Liganden. Zu einer Formeleinheit gehören außerdem jeweils ein Wasser- und ein Benzohydroxamsäure-Molekül.

The Crystal Structure of (Ethylenediamine)zinc(II) Benzohydroxamate Hydrate, $\text{ZnC}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_7$

The crystal structure of (ethylenediamine)zinc(II) benzohydroxamate hydrate, $\text{ZnC}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_7$, has been determined by X-ray diffraction methods. The space group is $P2_1/c$ with four molecules in the unit cell. The lattice parameters are $a = 15.83 \text{ \AA}$, $b = 17.16 \text{ \AA}$, $c = 9.55 \text{ \AA}$, $\beta = 92.6^\circ$. The zinc-ion, two benzohydroxamate-ions, and an ethylenediamine-molecule form a distorted octahedron. Besides the complex molecules the asymmetric unit of the crystal contains a water-molecule and a benzohydroxamic acid-molecule.

Bei dem Versuch, einen Cadmium-Komplex der Benzohydroxamsäure herzustellen¹⁾, wurde beobachtet, daß sich aus Äthylendiamin gute Kristalle züchten ließen. Die chemische Analyse ergab, daß Äthylendiamin mit in den Kristallen eingebaut war. Durch Röntgenstrukturanalyse stellte sich heraus, daß das Äthylendiamin die Benzohydroxamsäure aus dem Komplex verdrängt hatte. Auf Grund der hohen Elektronendichte des Metall-Ions konnte im Rahmen dieser Arbeit die Lage der Benzohydroxamsäure bisher nur grob lokalisiert werden.

Wir wollten durch Austauschen von Cadmium gegen Zink einen ähnlichen Komplex herstellen, der u. U. einen Vergleich mit der Cadmium-Verbindung zuließ. Aus in Äthylendiamin gelöstem Zink(II)-benzohydroxamat kristallisierten, wie aus Weissenberg-Aufnahmen hervorging, zwei verschiedene Verbindungen. Hauptsächlich entstanden dünne, großflächige und meist biegsame Plättchen der Raumgruppe $Pna2_1$ oder $Pnma$. Diese Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet.

Ein kleiner Teil der Substanz kristallisierte in monoklinen flachen Nadeln mit gut ausgebildeten Prismenflächen. Zur Bestimmung der Dichte und für die chemische Analyse wurden diese Nadeln unter dem Mikroskop aus dem Kristallisat ausgelesen. Für die Dichte der Kristalle wurde nach der Schwebemethode mit Hilfe von Toluol

¹⁾ M. Breitwieser und S. Göttlicher, unveröffentlicht.

und Chloroform ein Wert von $\rho = 1.42 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ ermittelt. Der chemischen Analyse war zu entnehmen, daß hier das Monohydrat eines (Äthylendiamin)zink(II)-benzohydroxamats der Summenformel $\text{ZnC}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_7$ mit der Molekülmasse 552 vorlag. Diese monokline Form wurde im folgenden untersucht.

Tab. 1. Röntgenographische Daten

Gitterkonstanten (Å)	$a = 15.83 \pm 0.02$ $b = 17.16 \pm 0.02$ $c = 9.55 \pm 0.03$ $\beta = 92.6^\circ \pm 0.3^\circ$
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheiten in der Elementarzelle	4
$F_{(000)}$	1128

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Wir haben die Intensitäten der Röntgeninterferenzen von 3321 Reflexen aus 5 Schichten (Drehachse = c) auf einem automatischen, lochstreifengesteuertem Weissenberg-Diffraktometer (System Stoe-Güttinger) mit Hilfe von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (LiF-Kristallmonochromator) gemessen. Bei Beachtung der Absorptionsfaktoren (Absorptionskoeffizient $\mu = 19.3 \text{ cm}^{-1}$) sowie der Lorentz- und Polarisationsfaktoren wurden die Beträge der Strukturformfaktoren berechnet²⁾. Die Beträge von 293 Strukturformfaktoren waren innerhalb der Meßfehlergrenzen zu „Null“ gemessen worden.

Zur Strukturbestimmung wurde eine Patterson-Synthese gerechnet, mit deren Hilfe die Lage des Zink-Ions lokalisiert werden konnte. Durch Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen wurden nach und nach die Ortsparameter der O-, C- und N-Atome ermittelt. Bei einem R -Wert von 0.29 wurde mit der LSQ-Ausgleichsrechnung³⁾ begonnen, die nach der anisotropen Umwandlung der Temperaturfaktoren bei einem R -Wert von 0.12 stehen blieb.

Kristallstruktur

In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten der Verbindung. Zu einer Formeleinheit gehören neben dem Zink-Ion, einem Äthylendiamin-Molekül und zwei Benzohydroxamat-Ionen, die den eigentlichen Komplex bilden, noch ein Wasser-Molekül und ein Benzohydroxamsäure-Molekül.

Das Zink-Ion ist oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen (OC1, OC2, ON1, ON2) zweier Benzohydroxamatgruppen und den Stickstoffatomen (N1, N2) des Äthylendiamins umgeben. Die Liganden-Atome haben zum Zentral-Ion die Abstände:

²⁾ H. Paulus, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1966.

³⁾ W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a FORTRAN Crystallographic Least Squares Program. Report TM 305 Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1962.

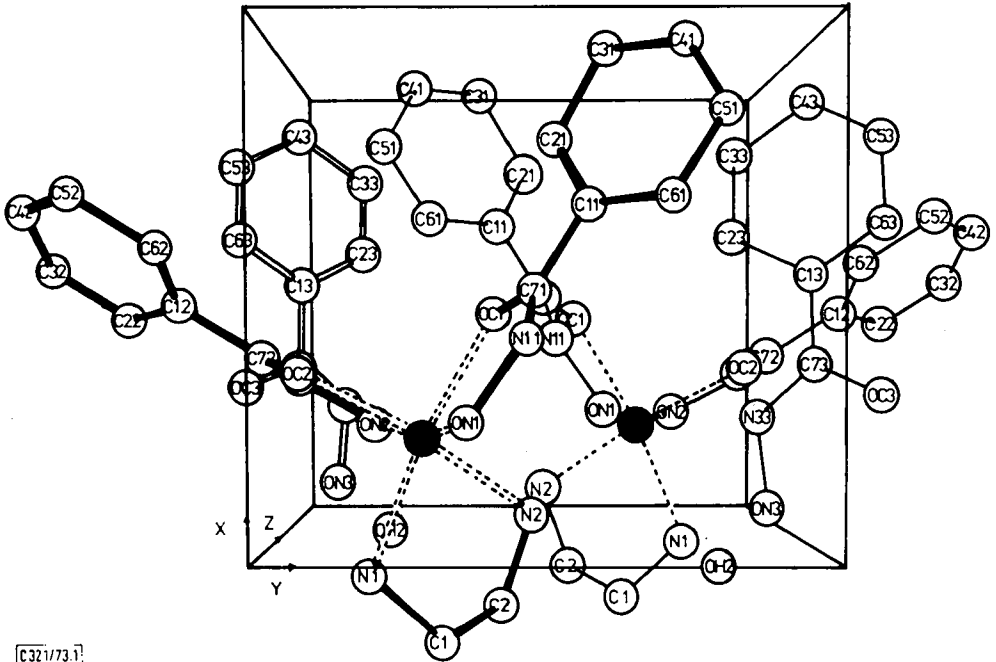
OC1 = 2.149 Å
 OC2 = 2.141 Å
 ON1 = 2.003 Å
 ON2 = 2.021 Å
 N1 = 2.157 Å
 N2 = 2.134 Å

Für die Winkel in diesem verzerrten Oktaeder findet man folgende Werte:

OC1-Zink-ON1 = 76.9 (°) ON1-Zink-N2 = 96.5 (°)
 OC1-Zink-ON2 = 92.7 ON2-Zink-OC2 = 77.7
 OC1-Zink-OC2 = 93.0 ON2-Zink-N1 = 99.2
 OC1-Zink-N1 = 167.4 ON2-Zink-N2 = 93.7
 OC1-Zink-N2 = 93.5 OC2-Zink-N1 = 93.4
 ON1-Zink-ON2 = 165.8 OC2-Zink-N2 = 169.4
 ON1-Zink-OC2 = 93.1 N1-Zink-N2 = 81.8
 ON1-Zink-N1 = 92.0

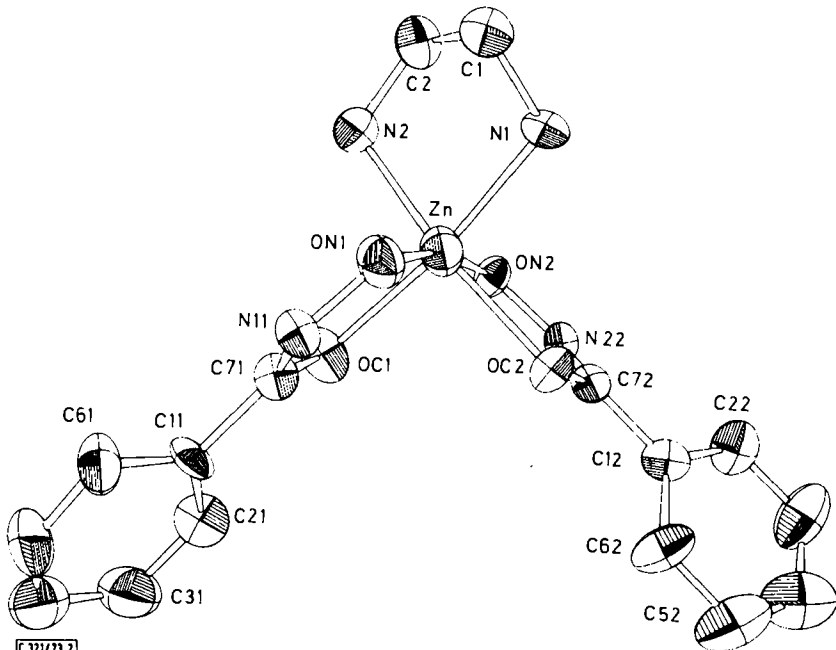
Tab. 2. Atomparameter und anisotrope Temperaturfaktoren des (Äthylendiamin)zink(II)-benzohydroxamat-hydrats

Atom	x/a	y/b	z/c	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃
Zink	1110	1446	1250	40	24	106	0	7	1
C11	3278	2871	439	29	32	32	4	3	-1
C21	3978	2637	1172	27	56	149	-12	9	6
C31	4732	3046	1146	39	82	173	-15	2	0
C41	4757	3691	273	57	86	57	8	-7	-15
C51	4073	1041	4589	62	56	120	29	9	-2
C61	3333	1470	4589	49	37	68	6	-13	-5
C71	2479	2409	496	25	20	51	0	12	2
OC1	2290	2071	1559	28	27	4	-7	-1	7
N11	2049	2685	4316	29	17	98	1	3	1
ON1	1331	3143	4325	28	23	67	6	1	-10
C12	7643	4252	2951	31	16	120	-11	3	10
C22	7750	3685	1891	48	21	152	5	-4	-12
C32	7266	3053	2087	64	16	250	0	-5	-1
C42	6754	2873	3047	40	37	150	0	2	18
C52	6632	3434	4114	44	47	193	-10	0	7
C62	7105	4129	4014	45	39	44	-2	6	0
C72	1864	9	2097	32	23	40	0	10	0
OC2	1737	360	870	53	29	30	8	10	4
N22	1608	281	3197	32	20	52	3	6	0
ON2	1206	968	3195	38	23	96	2	4	10
C13	2707	4958	2412	30	26	83	0	2	-1
C23	3073	4315	3145	44	33	130	1	0	14
C33	3906	4364	3583	38	50	197	4	-1	22
C43	4392	5013	3283	31	67	182	-4	1	13
C53	5981	618	2463	55	51	134	16	-12	-14
C63	6805	596	2878	45	42	85	8	9	0
C73	8209	9972	2931	38	21	63	0	13	14
OC3	8477	443	3910	47	33	104	1	-2	-16
N33	1285	4490	2654	30	35	29	4	21	0
ON3	397	4569	2409	30	33	113	4	9	7
N1	9873	1001	574	33	28	118	-1	10	6
N2	359	2409	1907	26	27	26	5	16	0
C1	9261	1646	644	43	28	107	1	1	3
C2	9471	2142	1807	37	34	59	3	6	1
OH2	7	3952	10	42	26	51	1	0	8



[C 321/73.1]

Abb. 1. Ausschnitt aus der Elementarzelle mit zwei Formeleinheiten der Verbindung (die zweite Ziffer gibt die Zugehörigkeit der Atome zu einer der drei Benzohydroxamsäuren an)



[C 321/73.2]

Abb. 2. Die Schwingungsellipsoide der Atome der am Liganden-Oktaheder beteiligten Moleküle

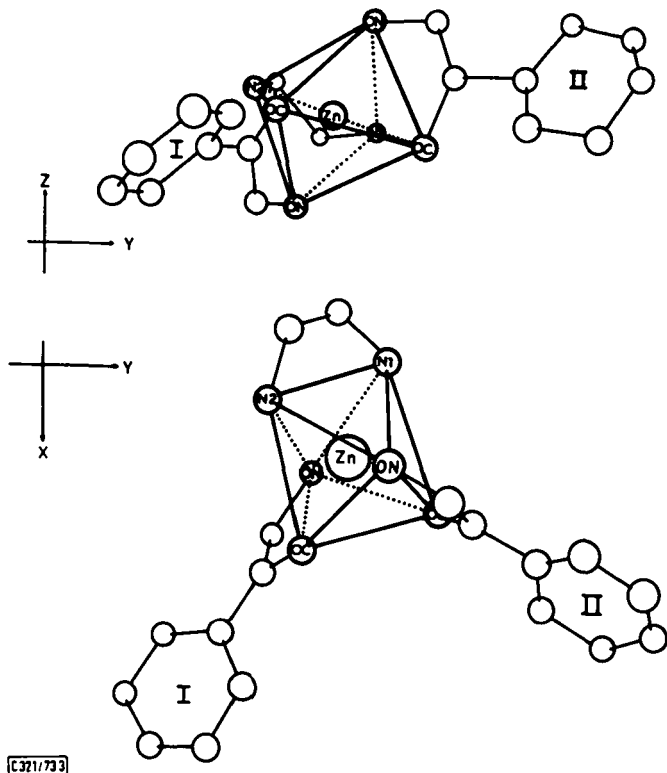


Abb. 3. Das Liganden-Oktaeder des Zink(II)-Ions

Auf Grund der Geometrie der Liganden erfolgt die Komplexbildung über die Kantenstellung, so daß die *cis*-Form des Komplex-Typs $X(ab)_2(cc)$ vorliegt. Wegen der Zentrosymmetrie der Raumgruppe sind beide optischen Isomeren vertreten.

Der Ursprung der Elementarzelle wurde so gewählt, daß sich die Zink-Ionen, die Äthylendiamin- und die Kristallwasser-Moleküle dicht um die Begrenzungsfläche yz der Zelle gruppieren. Für die Benzolkerne der Benzohydroxamsäuren bleibt dadurch der Raum in der Mitte der Zelle frei. Die Kristallwassermoleküle liegen innerhalb der Meßgenauigkeit auf den Schraubenachsen. In dieser Position kann das Wassermolekül mit den Benzohydroxamsäuren II und III über die Atome ON2 und OC3 Wasserstoffbrücken bilden: $OH_2 \cdots ON_2 = 2.61 \text{ \AA}$, $OH_2 \cdots OC_3 = 2.77 \text{ \AA}$. Durch diese Wasserstoffbrücke ist die Benzohydroxamsäure III im Kristallgitter fixiert. Der Abstand $N1 \cdots ON_3 = 3.15 \text{ \AA}$ läßt darauf schließen, daß sich der acide Wasserstoff am ON3 nach dem Stickstoffatom des Äthylendiamin-Moleküls orientiert.

Die Bindungsabstände und Bindungswinkel der Benzohydroxamatgruppen (I und II) sowie der Benzohydroxamsäure (III) sind der Abb. 4 zu entnehmen. Für die intramolekularen Abstände und Bindungswinkel des Äthylendiamins wurden folgende Werte berechnet:

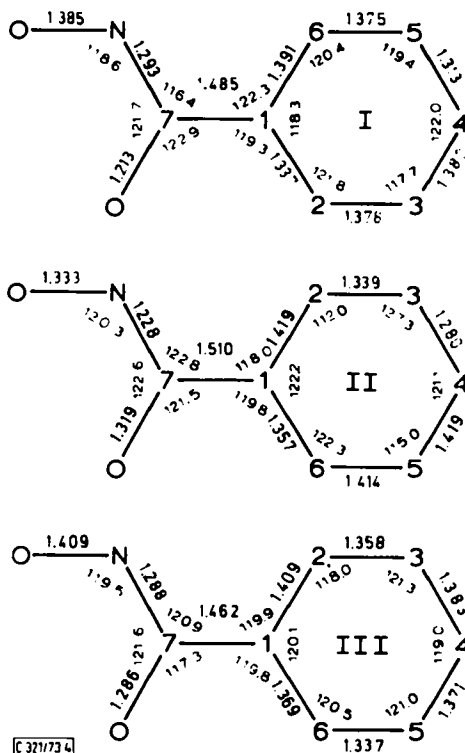


Abb. 4. Die Bindungslängen und Bindungswinkel der Benzohydroxamsäuren

Die Benzolkerne und die Hydroxamsäuregruppen sind nahezu planar. Zur Bestimmung der Verdrillungswinkel zwischen diesen Gruppen wurden zunächst die Ebenengleichungen $Px + Qy + Rz = S$ für die einzelnen Gruppen, bezogen auf den Kristallraum, ermittelt.

Für P , Q , R und S wurden folgende Werte erhalten:

Ebene	P	Q	R	S	Abweichung
I B	4.726	9.569	-7.460	6.370	0.0255
I H	8.763	13.617	-2.450	24.312	0.0104
II B	11.341	-6.972	5.002	11.561	0.0077
II H	13.620	-8.145	1.016	5.678	0.0076
III B	-4.543	7.176	8.292	15.250	0.0096
III H	-1.572	11.832	6.830	24.059	0.0413

B steht für Benzolkern, H für Hydroxamsäuregruppe

Daraus ergeben sich für die drei Moleküle die folgenden Verdrillungswinkel zwischen Benzolkern und Hydroxamsäuregruppe:

I: 34.5°, II: 25.6°, III: 20.9°

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Beschaffung des Diffraktometers und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

(Äthylendiamin)zink(II)-benzohydroxamat-hydrat: Die Lösung von 4.0 g Zinkacetat in 50 ml Wasser wurde mit einer Lösung von 6.0 g Benzohydroxamsäure in 200 ml 30proz. wäbr. Methanol vermischt. Der Niederschlag, bestehend aus mikroskopisch kleinen, weißen Prismen von Zink(II)-benzohydroxamat, wurde nach einigen Stunden abgenutscht, mehrmals mit Wasser acetatfrei gewaschen und in noch feuchtem Zustand mit 200 ml Äthylendiamin vermischt. Unter gelegentlichem Rühren wurde solange auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine vollständig klare Lösung vorlag. Die beim Abkühlen der Lösung vom Boden des Gefäßes aus kristallisierende Substanz wurde mehrere Tage unter dem Lösungsmittel stengelassen, abgesaugt und, um das Kristallisat von anhaftendem Äthylendiamin zu befreien, viermal mit ca. 50 ml Diäthyläther gewaschen. Die Kristalle lösten sich in Methanol. Aus 50 ml methanolischer Lösung wurde durch Verdampfen des Alkohols an der Luft umkristallisiert.

$\text{ZnC}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (552.9) Ber. Zn 11.8 C 50.0 H 5.3 N 12.7 O 20.3

Gef. Zn 11.7 C 49.7 H 5.3 N 13.2 O 20.1

[321/73]