

## Über die Abhängigkeit der Bindungslängen in einigen *N,O*-Dibenzoylhydroxylaminen von der Verdrillung der Carboxyl- und Hydroxamsäuregruppen gegen die Benzolkerne

Die Kristallstrukturen von *N,O*-Dibenzoyl- ( $C_{14}H_{11}NO_3$ ), *N,O*-Bis(2-chlorbenzoyl)- ( $C_{14}H_9Cl_2NO_3$ ), *N*-Benzoyl-*O-p*-toluoyl- ( $C_{15}H_{13}NO_3$ ) und *N*-Benzoyl-*O-o*-toluoylhydroxylamin ( $C_{15}H_{13}NO_3$ )

Siegfried Göttlicher\* und Peter Ochsenreiter\*)

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

Eingegangen am 24. August 1973

Die Kristallstrukturen von vier *N,O*-Dibenzoylhydroxylaminen — 1: *N,O*-Dibenzoylhydroxylamin ( $C_{14}H_{11}NO_3$ ), 2: *N,O*-Bis(2-chlorbenzoyl)hydroxylamin ( $C_{14}H_9Cl_2NO_3$ ), 3: *N*-Benzoyl-*O-p*-toluoylhydroxylamin ( $C_{15}H_{13}NO_3$ ), 4: *N*-Benzoyl-*O-o*-toluoylhydroxylamin ( $C_{15}H_{13}NO_3$ ) — wurden röntgenographisch unter Anwendung direkter Methoden zur Lösung des Phasenproblems bestimmt. Die C—C-Bindungslängen zwischen den Phenylgruppen einerseits und den Hydroxamsäure- bzw. Carboxylatgruppen andererseits lassen sich als Funktion der Verdrillungswinkel  $\varphi$  dieser Bindung durch eine Gerade darstellen, wenn man die Bindungslängen gegen  $\cos^2 \varphi$  aufträgt. Der reine  $sp^2-sp^2-C-C$ -Einfachbindungsabstand ( $\varphi = 90^\circ$ ) ist danach 1.513 Å.

**On the Dependence of the Bond-length in some *N,O*-Dibenzoylhydroxylamines on the Torsion of the Carboxylic and Hydroxamic Groups against the Benzene Nuclei**

**The Crystal Structures of *N,O*-Dibenzoyl- ( $C_{14}H_{11}NO_3$ ), *N,O*-Bis(2-chlorobenzoyl)- ( $C_{14}H_9Cl_2NO_3$ ), *N*-Benzoyl-*O-p*-toluoyl- ( $C_{15}H_{13}NO_3$ ), and *N*-Benzoyl-*O-o*-toluoylhydroxylamines ( $C_{15}H_{13}NO_3$ )**

The crystal structures of four *N,O*-dibenzoylhydroxylamines — 1: *N,O*-dibenzoylhydroxylamine ( $C_{14}H_{11}NO_3$ ), 2: *N,O*-bis(2-chlorobenzoyl)hydroxylamine ( $C_{14}H_9Cl_2NO_3$ ), 3: *N*-benzoyl-*O-p*-toluoylhydroxylamine ( $C_{15}H_{13}NO_3$ ), 4: *N*-benzoyl-*O-o*-toluoylhydroxylamine ( $C_{15}H_{13}NO_3$ ) — have been determined by X-ray techniques, using direct methods for phase determination. The torsion angles  $\varphi$  of the C—C-bonds between the phenyl groups and the hydroxamic acid groups or the carboxylic groups, respectively, have been calculated. The values of the intramolecular distances of these bonds, plotted versus  $\cos^2 \varphi$ , can be approximated by a straight line. Extrapolating to  $\varphi = 90^\circ$ , the pure  $sp^2-sp^2-C-C$ -single-bond is found to be 1.513 Å.

Die Röntgenstrukturanalysen vom Eisen(III)-benzohydroxamat-trihydrat<sup>1)</sup> und (Äthylendiamin)zink(II)-benzohydroxamat-hydrat<sup>2)</sup> ergaben wegen der unterschied-

\* ) Gekürzte Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt (D 17), 1972.

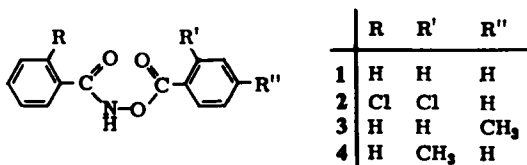
1) H. J. Lindner, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1967.

2) S. Göttlicher und P. Ochsenreiter, Chem. Ber. 107, 391 (1974), vorstehend.

lichen Stellung der Hydroxamsäuregruppen zu den Phenylgruppen unterschiedliche Längen der C—C-Bindung zwischen Benzolkern und Hydroxamsäuregruppe. Die Verdrillungswinkel schwankten zwischen 9.4 und 34.5°, die Bindungslängen zwischen 1.45 und 1.51 Å. Durch Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen

- N,O*-Dibenzoylhydroxylamin (1)  
*N,O*-Bis(2-chlorbenzoyl)hydroxylamin (2)  
*N*-Benzoyl-*O-p*-toluoylhydroxylamin (3)  
*N*-Benzoyl-*O-o*-toluoylhydroxylamin (4)

sollte der Zusammenhang zwischen Verdrillungswinkel und Bindungslänge näher untersucht werden, wobei wir davon ausgingen, daß die unterschiedlich substituierten Moleküle unterschiedlich verdrillt sind.



Bei der Auswahl der Verbindungen war weiterhin entscheidend: 1. Die Züchtung geeigneter Kristalle, 2. die Beibehaltung des Molekülgerüsts, 3. die Vermeidung von schweren Atomen in den Verbindungen und 4. die Möglichkeit, auch an der Benzoesäuregruppe den Einfluß der Verdrillung zu untersuchen.

Kristalle der Verbindungen 1<sup>3)</sup>, 3<sup>4)</sup> und 4<sup>5)</sup> haben wir aus Wasser/Methanol (1:3), die von 2<sup>5)</sup> aus Äthanol gewonnen. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Kristallographische Daten

	1	2	3	4
<b>Gitterkonstanten (Å)</b>				
<i>a</i>	14.12	20.12	10.89	13.74 (±0.01)
<i>b</i>	9.42	13.88	9.74	11.63 (±0.01)
<i>c</i>	8.97	9.90	14.05	8.83 (±0.01)
$\beta$	—	—	114.9	108.8 (±0.3°)
<b>Raumgruppe</b>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<b>Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle</b>	4	8	4	4
<b><i>F</i>(000)</b>	504	1264	536	536
<b>Absorptionskoeffizient (cm<sup>-1</sup>)</b>	—	41.0	—	—

### Intensitätsmessungen

Die Intensitäten der Röntgeninterferenzen haben wir mit Hilfe eines automatischen, lochstreifengesteuerten Weissenberg-Diffraktometers (System Stoe-Güttinger) unter Verwendung von Cu<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung (LiF-Kristallmonochromator) gemessen. Die

3) *W. Lossen*, Liebigs Ann. Chem. **161**, 347 (1872).

4) *W. Lossen*, Liebigs Ann. Chem. **281**, 225 (1894).

5) *R. D. Bright* und *C. R. Hauser*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 618 (1939).

anschließende Berechnung der Strukturfaktoren<sup>6)</sup> aus den Intensitäten schließt bei 2 eine Absorptionskorrektur mit ein. Die Zahl der vermessenen Reflexe und die Einstellungen am Diffraktometer sind der Tab. 2 zu entnehmen.

Tab. 2. Einstellungen am Diffraktometer

	1	2	3	4
Drehachse	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Anzahl der Schichten	9	9	8	8
Maximaler 2-Theta-Winkel	120	110	120	120
Zahl der vermessenen Reflexe	1081	1802	1838	1963
Zahl der zu „Null“ gemessenen Reflexe	25	146	213	259

### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Bestimmung der Strukturmodelle gelang durch Anwendung direkter Methoden. Im Fall 1 haben wir die Phasenwinkel von drei normalisierten Strukturfaktoren zur Ursprungsfestlegung und einen vierten zur Fixierung der enantiomorphen Struktur fest vorgegeben und die Phasen von 43 normalisierten Strukturfaktoren ( $E \geq 2.0$ ) nach der Tripel-Produkt-Phasenbeziehung von Hand bestimmt. Anschließend wurden die Phasen aller normalisierten Strukturfaktoren mit  $E \geq 1.5$  nach der tg-Formel<sup>7)</sup> verfeinert. Zur Strukturbestimmung von 2, 3 und 4 wendeten wir das Verfahren von Long<sup>8)</sup> an.

Die Lagen der Cl-, O-, N- und C-Atome konnten bei 1, 2 und 3 bereits mit Hilfe der E-Fourier-Synthesen lokalisiert werden. Bei 4 traten auf Grund von Abbruch-Effekten in der E-Fourier-Synthese eine Vielzahl kettenartig angeordneter Scheinmaxima auf, die die Auswertung erschwerten. Wir erhielten ein brauchbares Strukturmodell, indem wir anstelle der normalisierten Strukturfaktoren die Strukturfaktoren selbst als Fourier-Koeffizienten benutzten. Der Vergleich mit den Strukturfaktor-Berechnungen nach den verfeinerten Strukturmodellen ergab, daß mit den Vorzeichenbestimmungen alle Vorzeichen richtig ermittelt worden waren. In Tab. 3 sind die Strukturamplituden angegeben, die zur Nullpunktsfestlegung ausgesucht wurden, und außerdem diejenigen, denen zusätzlich symbolische Vorzeichen zugeordnet wurden.

Tab. 3. Ergebnisse der Phasenbestimmungen

	1	2	3	4
Ursprungsreflexe	7 1 0 6 1 0 10 0 5	6 7 2 2 1 3 3 4 5	-5 2 12 5 4 5 -6 5 7	9 2 4 0 1 2 -1 2 1
(enantiomorph)	0 5 6	—	—	—
Zusatzreflexe des Startsatzes	— — — —	6 5 1 4 3 3 4 3 1 6 9 1	7 6 5 -3 5 11 -9 7 8 -4 2 11	9 3 1 -2 8 5 -6 1 1 0 2 2
Zahl der <i>E</i> -Werte $\geq 1.5$	91	100	240	202

<sup>6)</sup> H. Paulus, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1966.

<sup>7)</sup> H. J. Lindner, nicht veröffentlicht. Programm REFTAN zur Phasenverfeinerung.

<sup>8)</sup> R. E. Long, Pg. D. Dissertation, Univ. of California at Los Angeles 1965. Programm REL zur Vorzeichenermittlung.

Tab. 4. Atomparameter und anisotrope Temperaturfaktoren von *N,O*-Dibenzoylhydroxylamin (I). (Alle Werte sind mit 10<sup>-4</sup> zu multiplizieren. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind Parameter der Gleichung:

$$f_j = \sigma_j^2 \cdot e^{-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)}$$

Diese Bedingungen gelten auch für die Tabellen 5, 6 und 7)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>b</i> <sub>11</sub>	<i>b</i> <sub>22</sub>	<i>b</i> <sub>33</sub>	<i>b</i> <sub>12</sub>	<i>b</i> <sub>13</sub>	<i>b</i> <sub>23</sub>
CA1	1332	922	1220	26	79	10	0	-2	-12
CA2	769	78	2127	31	104	79	0	4	-8
CA3	7931	299	2158	35	131	103	-6	1	-1
CA4	9372	1320	1249	29	125	71	3	0	-15
CA5	9946	2170	359	36	101	107	16	-13	5
CA6	922	1966	342	34	68	63	1	15	-9
CA7	2373	738	1076	23	72	53	-5	-2	-18
OA	2833	1109	9979	30	113	63	-2	15	-5
B	2798	148	2258	17	153	104	6	1	17
OB1	3795	68	2234	25	124	84	5	3	-17
OB2	4142	8937	1470	39	97	48	-1	-2	12
OB3	5191	8951	1429	27	84	41	-1	-1	6
OB2	5730	9868	2299	31	106	103	0	-2	-3
OB3	6708	9802	2218	40	158	129	-6	-17	-6
CB4	7151	8643	1288	35	142	119	0	4	3
CB5	6613	7947	388	37	121	169	11	13	-5
CB6	5631	7991	491	42	90	102	0	-4	-7
BA2	1065	9319	2754						
BA3	9386	9717	2839						
BA4	8668	1441	1236						
BA5	9655	2930	9730						
BA6	1330	2574	9692						
BB2	5414	566	2976						
BB3	7099	458	2841						
BB4	7859	8797	1259						
BB5	6929	7280	9678						
BB6	5239	7323	9882						
BB	2423	9785	3125						

keine anisotrope Verfeinerung

Tab. 5. Atomparameter und anisotrope Temperaturfaktoren von *N,O*-Bis(2-chlorbenzoyl)hydroxylamin (2)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>b</i> <sub>11</sub>	<i>b</i> <sub>22</sub>	<i>b</i> <sub>33</sub>	<i>b</i> <sub>12</sub>	<i>b</i> <sub>13</sub>	<i>b</i> <sub>23</sub>
ClA	5461	1606	2691	24	53	68	0	16	5
ClB	2237	4572	7346	24	78	116	-10	19	-26
CA1	4261	1329	3653	20	23	10	1	1	1
CA2	4809	899	3271	23	32	22	-1	0	3
CA5	4871	9904	3150	29	36	62	11	-3	-8
CA4	4366	9334	3670	42	26	35	6	-15	4
CA5	3809	9740	4254	39	34	61	-13	-16	15
CA6	3754	757	4369	25	44	39	4	-5	11
CA7	4186	2415	3919	19	29	11	2	5	-2
OA	4123	2920	2907	37	30	10	4	1	5
B	4196	2730	5184	39	21	27	8	4	-17
OB1	4087	3720	5393	29	22	42	3	0	-12
OB7	3417	3917	5511	38	30	31	-8	9	-3
OB2	2995	3348	5358	37	37	187	-14	28	-30
CB3	3331	4970	5808	20	26	4	-1	5	-5
CB2	2808	3328	6562	19	37	47	-5	-7	-4
CB3	2722	6324	6768	28	61	83	17	-14	-34
CB4	3172	6955	6172	37	37	112	9	-9	-12
CB5	3698	6605	5450	40	29	96	-10	-3	4
CB6	3782	5625	5230	30	32	64	-2	8	4
BA3	5298	9586	2670						
BA4	4407	8563	3619						
BA5	3416	9291	4624						
BA6	3328	1079	4846						
BB3	2318	6584	7373						
BB4	3105	7719	6280						
BB5	4059	7101	5044						
BB6	4189	5362	4623						
BB	4261	2399	6025						

keine anisotrope Verfeinerung

Tab. 6. Atomparameter und anisotrope Temperaturfaktoren von *N*-Benzoyl-*O*-*p*-toluoylhydroxylamin (3)

Atom	$x/a$	$z/b$	$w/c$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
CA1	5939	758	1683	82	11	69	-12	35	-4
CA2	6746	9616	1026	111	51	80	-4	52	-7
CA3	7455	9432	1218	134	75	107	-14	81	-21
CA4	7355	361	462	129	123	88	-41	64	-33
CA5	6545	1489	308	162	128	80	-7	58	22
CA6	5856	1688	928	121	63	92	8	50	11
CA7	5144	1016	2295	105	64	82	-1	43	-8
OA	4735	2158	2460	180	35	142	10	108	-3
B	4885	9924	2760	148	48	112	22	94	0
OB1	4154	160	3361	117	72	84	-10	63	0
CB7	2786	189	2762	145	97	83	-27	64	-11
OB2	2278	9912	1850	166	333	79	44	65	74
CB1	2046	621	3401	103	70	70	-14	45	-12
CB2	686	941	2877	102	186	74	-23	34	-27
CB3	9994	1434	3425	89	149	121	-5	53	-12
CB4	596	1617	4490	142	57	108	-15	84	-8
CB5	1960	1269	5004	169	139	69	14	60	-7
CB6	2693	785	4475	107	89	71	12	41	-1
CB8	9833	2207	5089	207	222	186	12	149	-37
HA2	6821	8919	2373						
HA3	8041	8579	1328						
HA4	7879	259	31						
HA5	6449	2156	9739						
HA6	5287	2336	823						
HB2	211	813	2103						
HB3	9016	1690	3028						
HB5	2423	1342	5784						
HB6	3677	585	4862						
HB	5206	8982	2601						

keine anisotrope Verfeinerung

Tab. 7. Atomparameter und anisotrope Temperaturfaktoren von *N*-Benzoyl-*O*-*o*-toluoylhydroxylamin (4)

Atom	$x/a$	$z/b$	$w/c$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
CA1	5823	1624	3586	45	81	84	2	28	24
CA2	5311	646	2775	65	90	168	-9	38	-7
CA3	4334	395	2833	68	105	220	-20	37	3
CA4	3851	1108	3570	46	136	228	-16	14	14
CA5	4343	2081	4380	52	151	179	7	51	-12
CA6	5328	2345	4321	45	103	151	-2	35	-7
CA7	6875	1856	3487	39	89	70	7	47	18
OA	7195	1426	2497	64	93	184	8	64	-6
B	7441	2391	4644	52	158	70	-15	49	-11
OB1	8478	2743	4737	45	126	115	-10	34	47
CB7	8592	3526	3634	49	61	90	2	38	0
OB2	7879	3992	2703	55	95	181	10	36	39
CB1	9694	3657	3794	50	58	90	-7	46	-15
CB2	9994	4449	2811	67	67	139	-23	61	-42
CB3	1053	4551	3078	85	105	211	-43	88	-33
CB4	1762	3927	4240	53	152	236	30	63	-55
CB5	1459	3154	5155	54	129	213	-4	28	-12
CB6	422	3025	4960	55	85	117	-6	28	-5
CB8	9233	5148	1476	104	109	164	17	66	71
HA2	5655	133	2169						
HA3	3986	9654	2330						
HA4	5140	944	3519						
HA5	4003	2568	4990						
HA6	5672	3074	4769						
HB3	1320	5080	2390						
HB4	2512	4008	4469						
HB5	1377	2671	5982						
HB6	198	2478	5654						
HB	7139	3003	5383						

keine anisotrope Verfeinerung

Die Strukturen wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen und LSQ-Rechnungen nach dem Vollmatrixverfahren<sup>9)</sup> verfeinert, wobei wir vor der anisotropen Umwandlung der Temperaturfaktoren die theoretischen Lagen der Wasserstoffatome mit berücksichtigten. Nach jedem Verfeinerungszyklus wurden die Wasserstoff-Parameter erneut berechnet. Die *R*-Werte nach der letzten Verfeinerung betragen: *R*(1) = 0.081, *R*(2) = 0.095, *R*(3) = 0.110, *R*(4) = 0.131. Bei der Berechnung dieser *R*-Werte wurden alle Strukturaktoren einschließlich der zu „Null“ gemessenen berücksichtigt.

## Ergebnisse

### Die Molekülstrukturen

Der direkte Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkel der Moleküle ist mit Abb. 1 möglich. Ein Einfluß der Chlor- und Methylsubstituenten auf die Bindungslängen in den Benzolkernen ist nicht festzustellen. Die Atome der Hydroxamsäuregruppen aller Strukturen weichen von den durch die Gruppen bestmöglich gelegten Ebenen in charakteristischer Weise ab:

Verbindung	OA	CA 7	N	ON	
1	0.0102	-0.0192	0.0176	-0.0086	(Å)
2	-0.0081	0.0157	-0.0141	0.0065	(Å)
3	0.0012	-0.0022	0.0020	-0.0010	(Å)
4	-0.0143	0.0264	-0.0235	0.0114	(Å)

Die Carbonyldoppelbindungslängen sind im Mittel: 1.224 Å in der Hydroxamsäuregruppe, 1.186 Å in der Carboxylatgruppe. Der Differenzbetrag von 4/100 Å liegt außerhalb der Fehlergrenzen. Der etwas größere Wert für die C=O-Doppelbindung in der Hydroxamsäure könnte damit erklärt werden, daß der Sauerstoff an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist.

Für die vier in erster Näherung als planar zu betrachtenden Gruppen in den Molekülen haben wir die Ebenengleichungen  $Px + Qy + Rz = S$ , bezogen auf den Kristallraum, ermittelt und daraus die Winkel zwischen den Normalen auf diesen Ebenen berechnet:

- A = Benzolkern A (CA1, CA2, CA3, CA4, CA5, CA6)
- B = Benzolkern B (CB1, CB2, CB3, CB4, CB5, CB6)
- C = Hydroxamsäuregruppe (OA, CA7, N, OB1)
- D = Carboxylatgruppe (OB2, CB7, OB1)

Die Ebenengleichungen sind mit folgenden Parametern erfüllt (Tab. 8).

Aus den Ebenengleichungen ergeben sich die folgenden Winkel zwischen den Ebenen (Tab. 9).

Es ist deutlich festzustellen, daß die Hydroxamsäuregruppen von 1, 3 und 4 stärker aus den Ebenen der Benzolkerne A herausgedreht sind als die Carboxylatgruppen aus den Ebenen der Benzolkerne B. Als Mittelwert aus 1, 3 und 4 findet man einen Ver-

<sup>9)</sup> W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a FORTRAN Crystallographic Least Squares Program. Report TM Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1962.

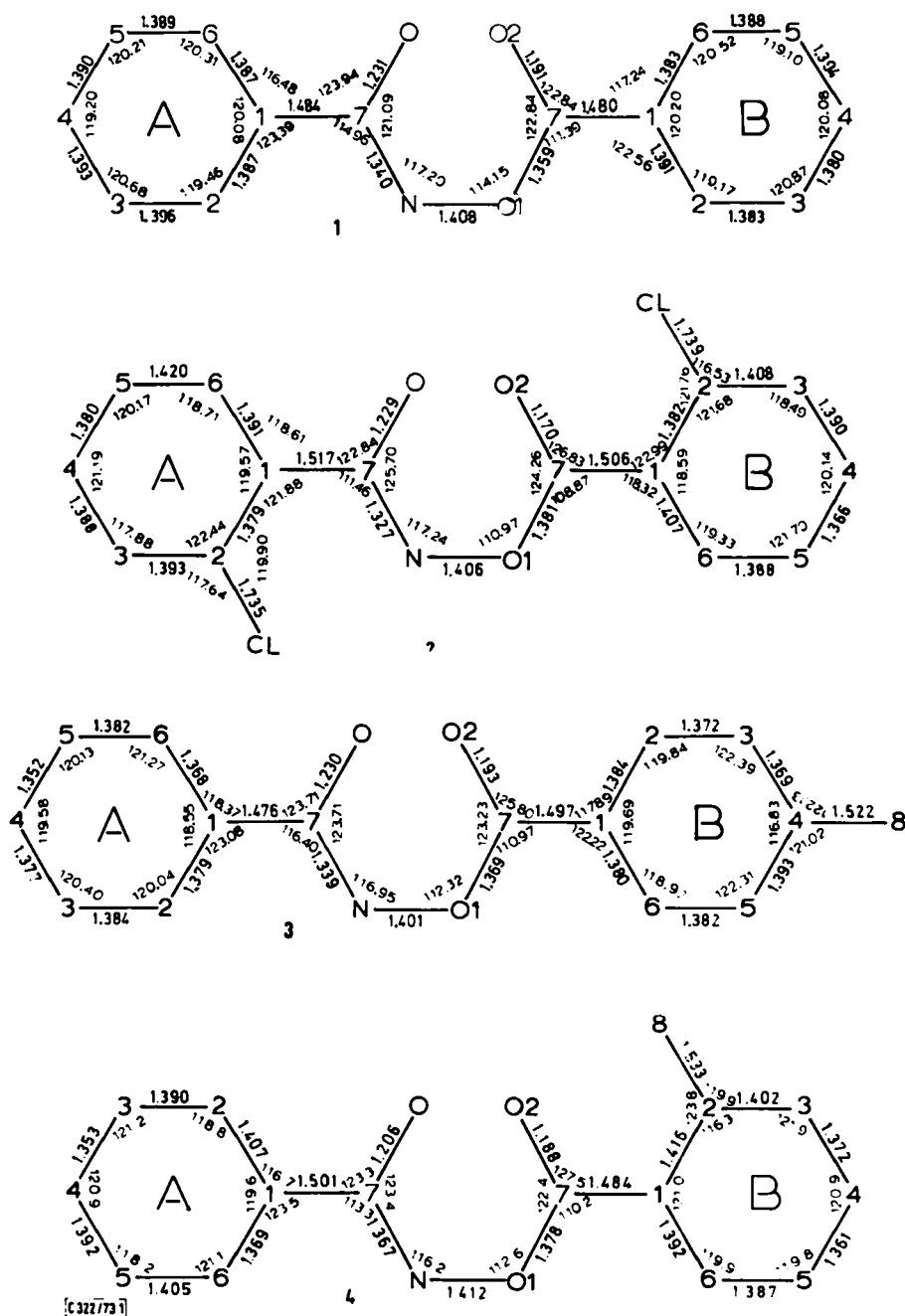


Abb. 1. Die Bindungslängen und Bindungswinkel von *N,O*-Dibenzoylhydroxylamin (1), *N,O*-Bis(2-chlorobenzoyl)hydroxylamin (2), *N*-Benzoyl-*O*-*p*-toluoylhydroxylamin (3) und von *N*-Benzoyl-*O*-*o*-toluoylhydroxylamin (4)

Tab. 8. Die Ebenengleichungen der Atomgruppen

Ebene	<i>P</i>	<i>Q</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	Abweichung
<b>Verbindung 1</b>					
A	1.414	6.239	6.670	15.904	0.0093
C	1.047	8.601	3.596	14.494	0.0176
D	0.024	-5.093	7.558	4.151	—
B	0.149	-6.434	6.560	1.961	0.0082
<b>Verbindung 2</b>					
A	9.206	-0.380	8.799	6.889	0.0063
C	19.876	2.065	-0.441	10.726	0.0131
D	0.762	3.154	9.634	4.148	—
B	11.300	0.666	8.177	5.094	0.0100
<b>Verbindung 3</b>					
A	5.933	4.914	5.314	20.950	0.0073
C	6.173	1.536	6.952	19.587	0.0019
D	1.895	9.340	-3.885	6.981	—
B	3.581	9.119	-3.558	9.224	0.0049
<b>Verbindung 4</b>					
A	1.689	-6.048	6.718	3.061	0.0203
C	-1.189	9.185	-4.838	3.579	0.0230
D	-1.832	8.642	5.867	18.110	—
B	-2.338	8.385	6.104	17.612	0.0136

Tab. 9. Die Winkel zwischen den Ebenen

Ebene	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>B</i>
<b>Verbindung 1</b>			
A	24.5°	74.6°	84.8°
C	—	80.9°	70.7°
D	—	—	10.4°
<b>Verbindung 2</b>			
A	65.9°	28.8°	8.2°
C	—	88.4°	59.2°
D	—	—	33.3°
<b>Verbindung 3</b>			
A	21.6°	64.6°	55.5°
C	—	80.1°	76.6°
D	—	—	10.6°
<b>Verbindung 4</b>			
A	20.8°	81.2°	80.0°
C	—	78.6°	80.0°
D	—	—	2.6°

drillingwinkel von 8° für das System Carboxylatgruppe/Benzolkern B und 22° für das System Hydroxamsäuregruppe/Benzolkern A. Die Ursache für die stärkere Ver-



drillung der Hydroxamsäuregruppen liegt darin, daß die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen CA2 und den Stickstoffatomen sich sterisch behindern. In 2 bewirken die voluminösen Chloratome in *ortho*-Stellung eine zusätzliche Drehung, so daß zwischen der Carboxylatgruppe und dem Benzolkern B ein Verdrehungswinkel von  $33.3^\circ$  festzustellen ist. Bei der Benzohydroxamsäuregruppe wirken die Wasserstoffatome mit den Chloratomen zusammen und drehen die Ebene um  $65.9^\circ$  aus der planaren Konformation.

### Die Kristallstrukturen

Die Kristallstrukturen (Abb. 2–5) werden vor allem durch eine Wasserstoffbrücke bestimmt, die die Moleküle in Richtung der Kristallnadelachse verbindet. Die Verknüpfung der Moleküle durch die Brückenbindung erfolgt dabei so, daß die Benzolringe annähernd senkrecht zur Kristallnadelachse liegen, und zwar entweder schichtweise Benzolkern A über Benzolkern A – in den Strukturen 1, 2 und 3 – oder abwechselnd A über B – in der Struktur 4. Die Abstände zwischen dem an der Brückenbindung beteiligten Stickstoff (N), Sauerstoff (OA) und Wasserstoff (HN) und die Bindungswinkel der Brückenbindung betragen:

	1	2	3	4
N—OA (Å)	2.86	2.85	2.75	2.89
HN—OA (Å)	1.90	1.93	1.78	1.96
N—HN—OA (°)	158.9	157.8	160.2	152.4

Der Abstand N—HN wurde dabei willkürlich gleich 1 Å gesetzt.

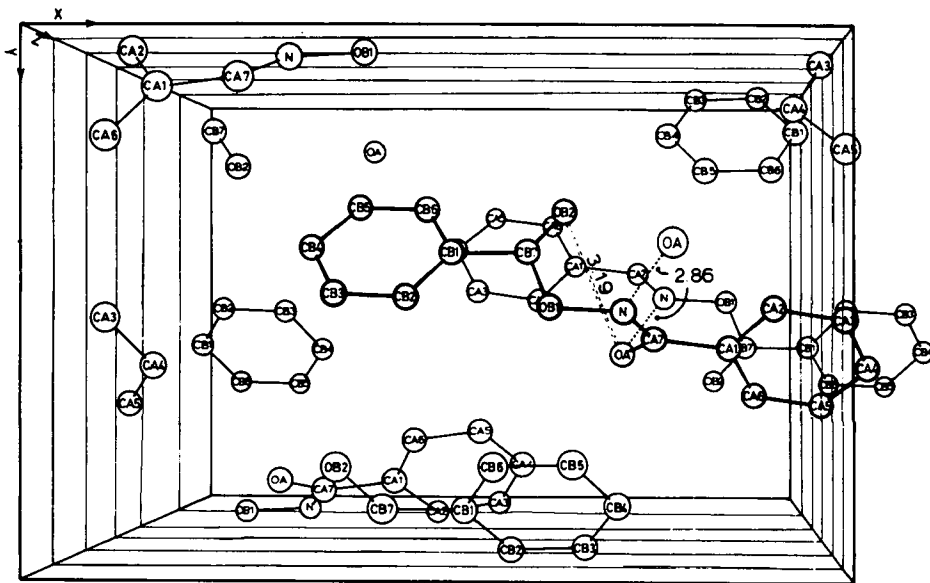


Abb. 2. Elementarzelle von *N,O*-Dibenzoylhydroxylamin (1)

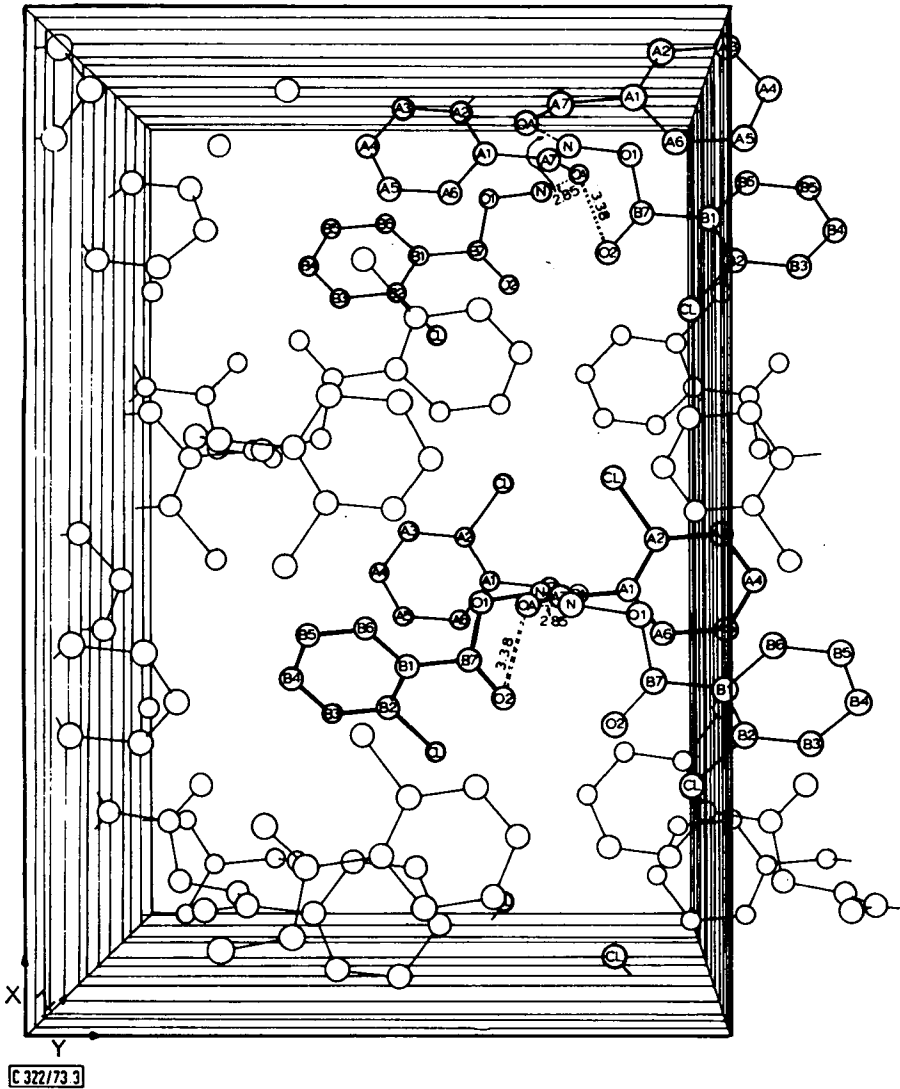
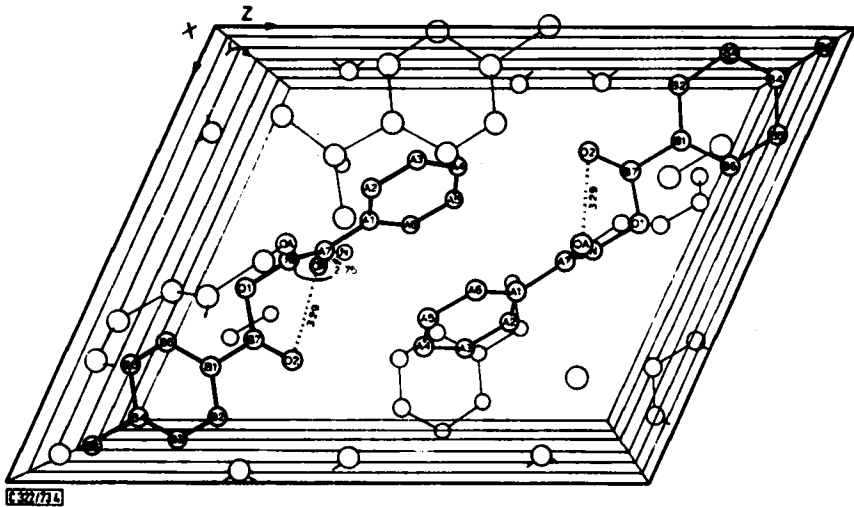
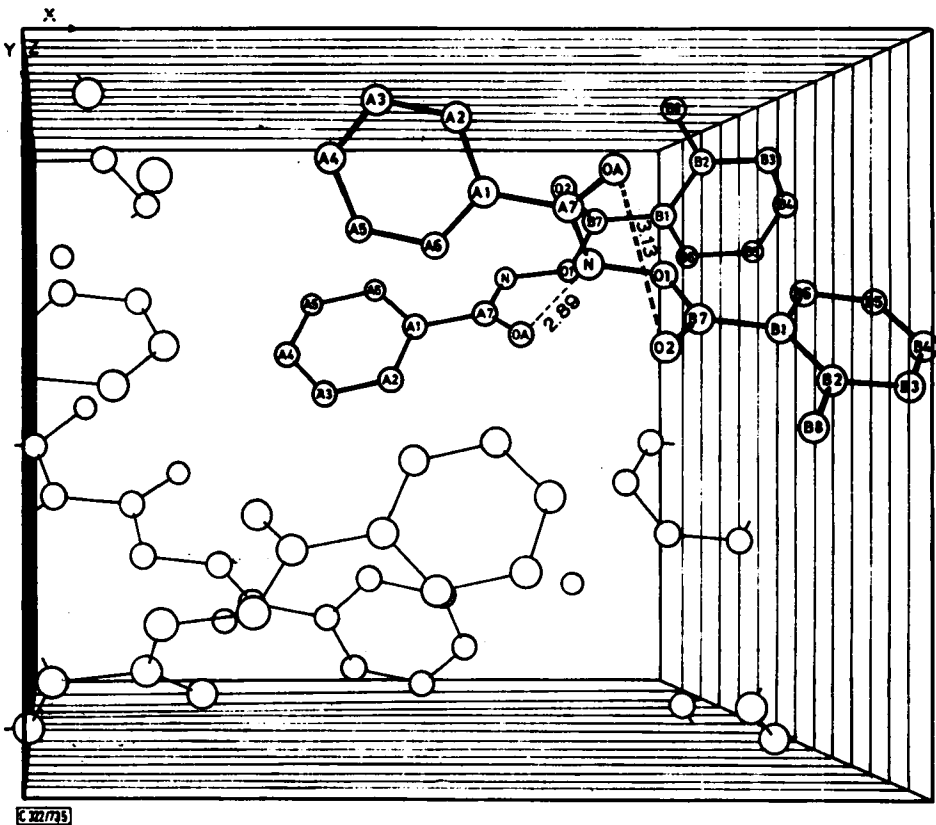


Abb. 3. Elementarzelle von *N,O*-Bis(2-chlorbenzoyl)hydroxylamin (2)

### Die Temperaturfaktoren

Auf den Abb. 6–9 sind die aus den anisotropen Temperaturfaktoren berechneten Schwingungsellipsoide der Atome dargestellt. Die Schwingungsellipsoide zeichnen sich dadurch aus, daß die an drei gleich schwere Atome gebundenen Kohlenstoffatome gegenüber den Kohlenstoffatomen mit einer Wasserstoffbindung die kleinsten Hauptachsen haben. Es ist anzunehmen, daß diese Atome durch die Art der Bindung fester an ihre Schwerpunktslagen gebunden sind. Die Wasserstofflagen der *ortho*- und *para*-ständigen Methylgruppen konnten nicht lokalisiert werden. Das drückt sich in den

Abb. 4. Elementarzelle von *N*-Benzoyl-*O*-*p*-toluoylhydroxylamin (3)Abb. 5. Elementarzelle von *N*-Benzoyl-*O*-*o*-toluoylhydroxylamin (4)

anisotropen Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome der Methylgruppen aus. Die Ellipsoide dieser Atome sind am größten. Den stärksten anisotropen Effekt zeigen die Stickstoffatome. Die größte Hauptachse steht dabei jeweils senkrecht auf der durch die Atome HN, CA7, O1 und N gelegten Ebene, was darauf hindeutet, daß der Stickstoff, ähnlich wie im Ammoniakmolekül, eine Schwingung senkrecht zu dieser Ebene ausführt.

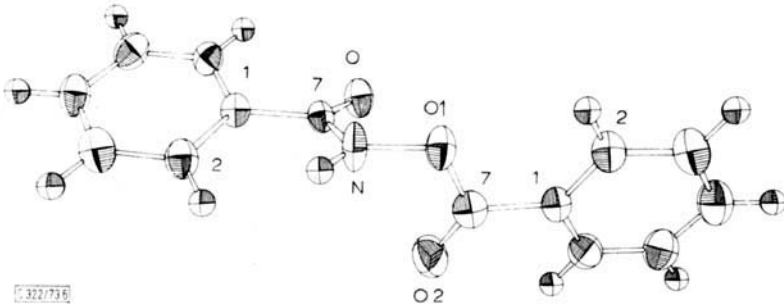


Abb. 6. Schwingungsellipsoide der Atome in 1

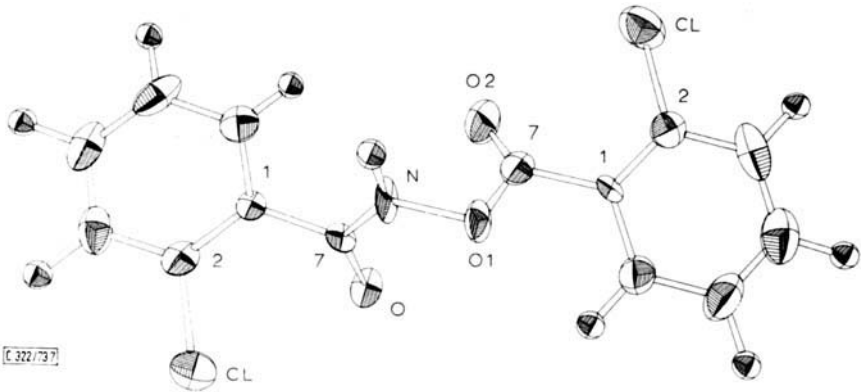


Abb. 7. Schwingungsellipsoide der Atome in 2

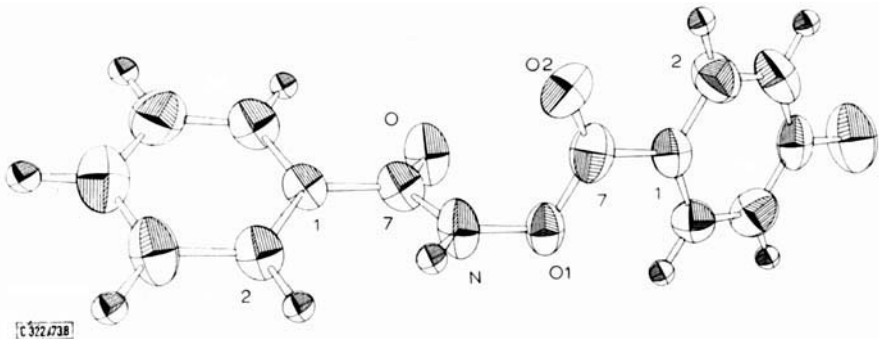


Abb. 8. Schwingungsellipsoide der Atome in 3

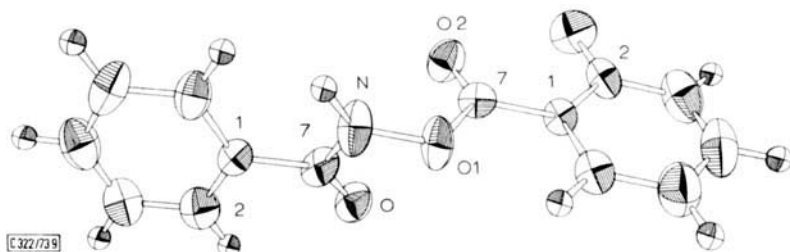


Abb. 9. Schwingungsellipsoide der Atome in 4

### Fehlerbetrachtung

In Tab. 10 sind die  $R$ -Werte und die gemittelten Standard-Abweichungen nach der LSQ-Verfeinerung angegeben. Zusätzlich sind in der dritten Zeile die mittleren Abweichungen  $\bar{f}$  der Bindungslängen in den Benzolkernen von ihrem Mittelwert (Zeile 2) zu finden. Außerdem enthält die Tabelle in Zeile 4 das Verhältnis der innerhalb der Meßgenauigkeit zu „Null“ gemessenen Reflexe zur Gesamtzahl. Die  $R$ -Werte steigen trotz gleicher Sorgfalt bei den Messungen von 1 nach 4 an, obwohl die Standard-Abweichungen nahezu gleich sind. Die schlechten  $R$ -Werte der Strukturen 3 und 4 lassen sich durch die Vielzahl kleiner und zu „Null“ gemessener Reflexe erklären, die bei der Berechnung der  $R$ -Werte mit einbezogen worden sind.

Tab. 10. Gegenüberstellung einiger Fehlergrößen

	1	2	3	4
$R$ (%)	8.1	9.5	11.0	13.6
$M$ (Å)	1.388	1.391	1.377	1.389
$\bar{f}$ (Å)	0.01	0.02	0.01	0.02
Verhältnis der Zahl $F_{hkl} = 0$ zur Zahl aller $F_{hkl}$	0.023	0.081	0.126	0.132
gemittelte Standard- Abweichungen				
Kohlenstoff				
$\sigma(x)$	0.0005	0.0006	0.0006	0.0004
$\sigma(y)$	0.0009	0.0008	0.0005	0.0005
$\sigma(z)$	0.0008	0.0007	0.0005	0.0006
Sauerstoff				
$\sigma(x)$	0.0003	0.0004	0.0004	0.0003
$\sigma(y)$	0.0006	0.0005	0.0004	0.0003
$\sigma(z)$	0.0005	0.0005	0.0003	0.0004
Stickstoff				
$\sigma(x)$	0.0004	0.0004	0.0004	0.0003
$\sigma(y)$	0.0008	0.0006	0.0004	0.0004
$\sigma(z)$	0.0006	0.0005	0.0004	0.0005

### Die Bindungslängen der Bindungen C1—C7

Der Bindungsabstand einer  $sp^2-sp^2$ -C—C-Einfachbindung wird bei paralleler Einstellung der  $p_z$ -Orbitale davon abhängen, inwieweit die Struktur der benachbarten Molekülgruppen eine Delokalisierung der Elektronen über diese Bindung erlaubt.

Der  $sp^2-sp^2$ -Abstand bei einem Verdrillungswinkel  $\varphi = 0^\circ$  ist damit charakteristisch für die jeweilige Molekülstruktur. Dagegen sollte bei einer Verdrillung der Orbitale um  $\varphi = 90^\circ$  — sofern induktive und sterische Effekte zu vernachlässigen sind — diese C—C-Bindungsabstände gleich groß sein und dem Abstand der reinen  $sp^2-sp^2-\sigma$ -Bindung entsprechen. Wir haben deshalb versucht, den  $sp^2-sp^2$ -Bindungsabstand zwischen der Hydroxamsäuregruppe und dem Benzolkern A sowie der Carboxylatgruppe und dem Benzolkern B in getrennten Diagrammen (Abb. 10) durch eine Funktion des Verdrillungswinkels darzustellen und durch Extrapolation auf  $\varphi = 90^\circ$

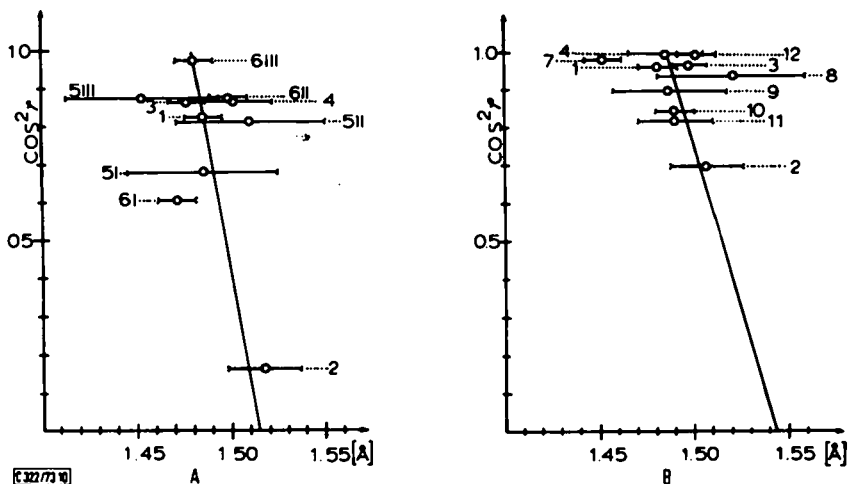


Abb. 10. Darstellung der Abstände C1—C7 in Abhängigkeit von  $\cos^2\varphi$  (Bedeutung der Ziffern s. Tab. 11). A: Benzohydroxamsäure, B: Benzoessäure

den reinen  $sp^2-sp^2-\sigma$ -Bindungsabstand zu bestimmen. Trägt man die Bindungsabstände gegen  $\cos^2\varphi$  auf, so erhält man im Rahmen der gegebenen Fehler eine Gerade. In den Diagrammen wurden die Meßpunkte für die Benzohydroxamsäuren ergänzt durch die Daten der Eisen- und Zink-benzohydroxamat-Strukturen. Damit wir bei den Benzoessäuren über gleich viele Meßpunkte verfügen konnten, wurden die Werte einiger schon bekannter Benzoessäure-Strukturen berücksichtigt. Aus den Diagrammen erhält man folgende Werte:

Bindungsabstand C1—C7	Benzohydroxamsäuren	Benzoessäuren
mittlerer Abstand (Å)	1.487	1.490
Abstand für $\varphi = 0^\circ$ (Å)	1.479	1.485
Abstand für $\varphi = 90^\circ$ (Å)	1.515	1.544

Der Abstand von 1.544 Å ist sicher falsch, da bei den Benzoat-Gruppen der größte Verdrillungswinkel  $33.3^\circ$  ist, und die Extrapolation auf  $90^\circ$  zu ungenauen Ergebnissen führt. Die Bindungslängen unterscheiden sich jedoch bei einem Verdrillungswinkel von  $0^\circ$ , also in einem Bereich, in dem sich unterschiedliche chemische Bedingungen und strukturelle Einflüsse am ehesten bemerkbar machen müßten, nur um  $6/1000$  Å. Unter diesen Voraussetzungen erschien es uns gerechtfertigt, die Benzo-

säuregruppe und die Benzohydroxamsäuregruppe in bezug auf die Bindungslänge C1—C7 bei maximaler Überlappung der  $p_z$ -Orbitale als gleichwertig zu betrachten und die Abstände gemeinsam in einem Abstands- $\cos^2 \varphi$ -Diagramm durch eine Gerade nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anzunähern. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Tab. 11. Bindungslängen C1—C7 und zugehörige Verdrillungswinkel

Kristallstruktur	Bindungsabstand (Å)	Winkel $\varphi$ (°)	$\cos^2 \varphi$	Fehler (Å)
Benzohydroxamsäuren				
1	1.484	24.5	0.828	0.005
2	1.517	65.9	0.167	-0.009
3	1.476	21.6	0.865	0.012
4	1.501	20.0	0.883	-0.014
5 I	1.485	34.5	0.679	0.008
5 II	1.510	25.6	0.813	-0.020
5 III	1.452	20.9	0.873	0.036
6 I	1.471	39.1	0.602	0.025
6 II	1.498	20.7	0.875	-0.010
6 III	1.480	9.4	0.973	0.005
Benzoessäuren				
1	1.480	10.9	0.964	0.005
2	1.506	33.3	0.699	-0.013
3	1.497	10.6	0.966	-0.012
4	1.484	2.6	0.998	0.000
7	1.451	6.7	0.986	0.034
8	1.521	13.7	0.944	-0.035
9	1.487	18.3	0.901	0.000
10	1.489	23.0	0.847	-0.000
11	1.489	24.5	0.828	0.000
12	1.501	3.3	0.997	-0.017

5 = (Äthylendiamin)zink(II)-benzohydroxamat-hydrat<sup>2)</sup>

6 = Eisen(III)-benzohydroxamat-trihydrat<sup>1)</sup>,

7 = *o*-Fluorbenzoessäure<sup>10)</sup>

8 = *o*-Chlorbenzoessäure<sup>11)</sup>

9 = *o*-Brombenzoessäure<sup>12)</sup>

10 = 2-Chlor-5-nitrobenzoessäure<sup>13)</sup>

11 = *o*-Nitrobenzoessäure<sup>14)</sup>

12 = *p*-Nitrobenzoessäure<sup>15)</sup>

Die Bindungslängen C1—C7 für  $\varphi = 0^\circ$  berechnen sich dann zu  $1.484 \pm 0.004 \text{ \AA}$ . Bei einer Verdrillung um  $90^\circ$  ist der Abstand für die reine  $sp^2-sp^2-C-C$ -Einfachbindung  $1.513 \pm 0.004 \text{ \AA}$ .

Ausgehend von der Bindungsordnung/Bindungslängen-Beziehung<sup>16)</sup>

$$r(\text{\AA}) = r_0 - 0.175 p$$

( $r_0$  = reiner  $sp^2-sp^2$ - $\sigma$ -Bindungsabstand,  $p$  =  $\pi$ -Bindungsordnung)

10) J. Krause und H. Dunken, Acta Crystallogr. **20**, 67 (1965).

11) G. Ferguson und G. A. Sim, Acta Crystallogr. **14**, 1269 (1961).

12) G. Ferguson und G. A. Sim, Acta Crystallogr. **15**, 346 (1962).

13) G. Ferguson und G. A. Sim, J. Chem. Soc. **B** 1962, 1767.

14) T. D. Sakore, S. S. Tavoli und L. M. Pant, Acta Crystallogr. **22**, 720 (1967).

15) T. D. Sakore und L. M. Pant, Acta Crystallogr. **21**, 715 (1966).

16) M. J. S. Dewar und H. N. Schmeising, Tetrahedron **5**, 166 (1959).

erhält man für die  $\pi$ -Bindungsordnung der C1–C7-Bindung in den Systemen Benzohydroxamsäure/Benzoesäuren bei maximaler Überlappung der  $p_z$ -Orbitale:  $p \approx 0.166$ .

Für die reine  $sp^2-sp^2$ -Kohlenstoff-Einfachbindungs-länge von Kohlenwasserstoffen wurden theoretisch folgende Werte berechnet:

<i>Lo</i> und <i>Whitehead</i> <sup>17)</sup>	: 1.505 Å
<i>Lorquet</i> <sup>18)</sup>	: 1.517 Å
<i>Dewar</i> und <i>de Llano</i> <sup>19)</sup>	: 1.512 Å

Abschließend sei noch erwähnt, daß die hier bestimmte Beziehung zwischen Bindungslänge und Bindungswinkel wegen der am C7-Atom gebundenen Heteroatome für reine Kohlenwasserstoffe nur näherungsweise gültig ist.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Beschaffung des automatischen Diffraktometers und dem *Verband der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

<sup>17)</sup> *D. H. Lo* und *M. A. Whitehead*, *Can. J. Chem.* **46**, 2027 (1968).

<sup>18)</sup> *A. J. Lorquet*, *Theor. Chim. Acta* **5**, 192 (1966).

<sup>19)</sup> *M. J. S. Dewar* und *C. de Llano*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 787 (1969).