

Kristall- und Molekülstruktur des Oxalsäure-bis(di-*tert*-butylesters)

Gunadi Adiwidjaja und Jürgen Voß*

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Grindelallee 48, und
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6*

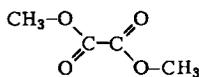
Eingegangen am 19. Juni 1975

Die Struktur der Titelsubstanz (4) wurde röntgenographisch bestimmt und bis zu einem R von 0.048 verfeinert. 4 kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Zellparametern $a = 23.599(4) \text{ \AA}$, $b = 12.827(1) \text{ \AA}$, $c = 15.272(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 108.89(2)^\circ$. – Das Molekül liegt in der ungewöhnlichen *Z-Konfiguration* vor. Bindungslängen und -winkel zeigen mit Ausnahme der zentralen C–C-Bindung, die mit $a = 1.531 \text{ \AA}$ relativ kurz erscheint, normale Werte.

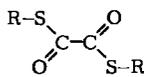
Crystal and Molecular Structure of Bis(di-*tert*-butylmethyl) Oxalate

The structure of the title compound (4) has been determined from X-ray data and refined to $R = 0.048$. 4 crystallizes in the space group $C2/c$ with lattice parameters $a = 23.599(4) \text{ \AA}$, $b = 12.827(1) \text{ \AA}$, $c = 15.272(2) \text{ \AA}$ and $\beta = 108.89(2)^\circ$. – The molecule exhibits the unusual *Z-configuration*. Bond lengths and angles show no particularities with the exception of the central C–C bond which appears significantly short ($a = 1.531 \text{ \AA}$).

Oxalsäure und ihre Derivate liegen im Kristall in der Regel als ebene, *E*-konfigurierte Moleküle vor^{1–3)}. Dies gilt insbesondere für die offenkettigen Ester 1⁶⁾, 2⁷⁾ und 3⁸⁾.

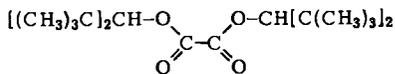


1



2 R = C₂H₅

3 R = 3-Cl-C₆H₄



4

Im gelösten Zustand ist dagegen die *trans*-koplanare Anordnung der Reste an der zentralen C–C-Bindung der Oxalsäureester allenfalls durch eine sehr flache Mulde im Ener-

¹⁾ H. Küppers, Acta Crystallogr., Sect. B 29, 318 (1973).

²⁾ E. M. Ayerst und J. R. C. Duke, Acta Crystallogr. 7, 588 (1954).

³⁾ H. Widjaja, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1973.

⁴⁾ P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. 1965, 396.

⁵⁾ W. Schäm, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1975.

⁶⁾ M. W. Dougill und G. A. Jeffrey, Acta Crystallogr. 6, 831 (1953).

⁷⁾ G. Kiel, M. Dräger und U. Reuter, Chem. Ber. 107, 1483 (1974).

⁸⁾ M. A. Pelinghelli, A. Tiripiccho und M. Tiripiccho Camellini, Cryst. Struct. Commun. 1974, 159 [C. A. 80, 101149 (1974)].

gieprofil ausgezeichnet, wie aus theoretischen⁹⁾, UV-⁹⁾ und schwingungsspektroskopischen^{10, 11)} sowie Dipolmomentmessungen¹¹⁾ hervorgeht. Hier beobachtet man dementsprechend weitgehend unbehinderte Rotation der beiden Molekülhälften.

Das ungewöhnliche IR-Spektrum¹¹⁾, ein aus dem Rahmen fallendes Dipolmoment von $\mu = 3.30 \text{ D}^{11)}$, sowie Besonderheiten im EPR-Spektrum seines Radikalanions¹²⁾ haben uns zu der Vermutung geführt, daß Oxalsäure-bis(di-*tert*-butylmethylester) (4) wegen der extremen Raumbeanspruchung seiner Alkylreste in der geometrischen Struktur von den übrigen Oxalsäurederivaten abweicht.

Wir haben deshalb von der gut kristallisierenden Verbindung 4 eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Wenn auch bei der Übertragung von Strukturdaten, die für den Kristallzustand ermittelt wurden, auf den „freien“ (gelösten) Zustand von Molekülen Vorsicht geboten ist und zwar besonders bezüglich räumlicher Anordnungen, die durch einfache Drehungen veränderbar sind (Konfigurationen und Konformationen), so liefert die Röntgenbeugungsmethode doch auch für solche Fragestellungen Informationen von großem Wert.

Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe

4 wurde aus 2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanol und Oxalylchlorid dargestellt¹¹⁾ und lieferte aus Petroläther (60–70°C) geeignete Kristalle vom Schmp. 122–123°C.

Aus Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen wurden die vorläufigen Gitterkonstanten und möglichen Raumgruppen ermittelt. Dabei kamen *Cc* oder *C2/c* in Betracht. Durch die Mittelung der *E*- und (*E*² – 1)-Werte sowie einen *N*(*Z*)-Test ließ sich eindeutig auf die letztere, zentrosymmetrische Raumgruppe schließen.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe eines von J. Eck verfaßten Rechenprogramms¹³⁾ anhand der mit einem Einkristalldiffraktometer (AED, Siemens, Cu-K_α) gemessenen 2θ-Werte von relativ starken Reflexen im höheren θ-Bereich.

Es ergaben sich folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} a = 23.599 \pm 0.004 \text{ \AA} & V = 4374 \text{ \AA}^3 \\ b = 12.827 \pm 0.001 \text{ \AA} & d_x = 1.046 \text{ g cm}^{-3} \\ c = 15.272 \pm 0.002 \text{ \AA} & \mu(\text{Cu-K}_\alpha) = 5.67 \text{ cm}^{-1} \\ \beta = 108.89 \pm 0.02^\circ & \text{Raumgruppe} = C2/c \end{array}$$

Die Intensitäten der Reflexe wurden an einem quaderförmigen Kristall der Größe 0.40 × 0.42 × 0.46 mm mit dem obengenannten Einkristalldiffraktometer unter Verwendung von Cu-K_α-Strahlung im Bereich von θ ≤ 50° gesammelt. Die Auswertung der Daten geschah mit Hilfe des Rechenprogramms von J. Eck¹³⁾.

Trotz der zu erwartenden geringen Absorption wurde außer den üblichen Lorentz-Polarisationskorrekturen eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Anzahl der gewonnenen symmetrisch unabhängigen Reflexe betrug 2728, welche alle für die spätere Verfeinerung der Strukturen verwendet wurden.

⁹⁾ H. J. Maria und S. P. McGlynn, *J. Mol. Spectrosc.* **42**, 177 (1972).

¹⁰⁾ J. K. Wilmshurst und J. F. Horwood, *J. Mol. Spectrosc.* **21**, 48 (1966).

¹¹⁾ P. Stäglich, K. Thimm und J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 671.

¹²⁾ J. Voß, Habilitationsschrift, Univ. Hamburg 1972.

¹³⁾ J. Eck, Hamburg, unveröffentl. Rechenprogramme.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Vorzeichenbestimmung der 499 stärksten *E*-Werte erfolgte mit der Direktmethode (MULTAN)¹⁴⁾. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden durch das anschließend berechnete *E*-Maß und das Peaksuchprogramm lokalisiert.

Nach der Verfeinerung dieser Lagen an relativ schweren Atomen mit der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung des Rechenprogramms ORXFLS 3¹⁵⁾ ließen sich auch die Lagen der Wasserstoffatome teilweise durch Differenz-Fourier-Synthese und teilweise durch eine Abstandberechnung mit Hilfe des Rechenprogrammsystems von *Sheldrick*¹⁶⁾ bestimmen.

Tab. 1. Atomparameter in der 4-Kristallstruktur. Die Parameter sind bis auf den Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren von Wasserstoffatomen mit 10^4 multipliziert. Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle des zugehörigen Parameterwertes. Die β -Werte sind auf den folgenden Ausdruck bezogen:
 $\exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O ₁	8410(1)	3732(1)	8635(1)	19(1)	39(1)	64(1)	1(1)	1(1)	-0(1)
O ₂	7469(1)	9671(1)	7644(1)	27(1)	64(1)	147(1)	4(1)	-23(1)	3(1)
O ₃	8494(1)	7749(1)	8703(1)	17(1)	40(1)	69(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
O ₄	7529(1)	7554(1)	7845(1)	24(1)	61(1)	153(2)	-6(1)	-15(1)	-12(1)
C ₁	7915(1)	92686(1)	8128(1)	20(1)	52(1)	78(1)	2(1)	-3(1)	-2(1)
C ₂	7957(1)	8080(1)	8210(1)	20(1)	51(1)	77(1)	-2(1)	-1(1)	-5(1)
C ₃	8443(1)	882(1)	8631(1)	20(1)	35(1)	55(1)	2(1)	3(1)	2(1)
C ₄	8933(1)	1136(1)	8201(1)	24(1)	62(1)	64(1)	2(1)	12(1)	5(1)
C ₅	8464(1)	1236(1)	9610(1)	27(1)	58(1)	55(1)	1(1)	9(1)	1(1)
C ₆	8362(2)	2420(2)	9616(2)	72(1)	73(2)	82(2)	15(1)	29(1)	-15(1)
C ₇	9043(1)	949(3)	376(2)	35(1)	120(2)	56(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
C ₈	7946(1)	709(3)	9845(2)	34(1)	138(3)	88(2)	-1(1)	27(1)	-3(2)
C ₉	9049(1)	2307(2)	8188(2)	33(1)	80(2)	103(2)	-9(1)	19(1)	17(1)
C ₁₀	9526(1)	569(3)	8669(2)	26(1)	119(3)	117(2)	13(1)	24(1)	24(1)
C ₁₁	8693(2)	782(3)	7187(2)	49(1)	124(3)	71(1)	-3(1)	27(1)	-10(2)
C ₁₂	8607(1)	6616(1)	8807(1)	19(1)	37(1)	67(1)	-1(1)	7(1)	-3(1)
C ₁₃	8708(1)	6369(1)	9836(1)	29(1)	66(2)	72(1)	1(1)	14(1)	8(1)
C ₁₄	9066(1)	6390(1)	8311(1)	25(1)	70(2)	74(1)	1(1)	14(1)	-11(1)
C ₁₅	8729(3)	5180(3)	9987(3)	85(2)	94(3)	128(3)	16(2)	46(2)	50(2)
C ₁₆	8166(2)	6769(3)	81(2)	43(1)	171(4)	100(2)	9(1)	38(1)	16(2)
C ₁₇	9258(2)	5687(4)	507(2)	45(1)	189(4)	50(2)	-7(1)	6(1)	-10(2)
C ₁₈	3155(2)	5221(2)	8282(3)	50(1)	97(2)	154(3)	21(1)	41(2)	-21(2)
C ₁₉	8777(2)	6724(3)	7293(2)	51(1)	165(4)	76(2)	11(2)	28(1)	-0(2)
C ₂₀	9651(1)	6983(3)	8707(3)	28(1)	175(4)	125(3)	-19(1)	31(1)	-29(2)

[270/75, Tab. 1]

¹⁴⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A 27, 368 (1971).

¹⁵⁾ W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, R. D. Ellison, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, C. K. Johnson und W. A. Thiessen, ORXFLS 3, a FORTRAN Crystallographic least squares program, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1971.

¹⁶⁾ G. Sheldrick, programs for crystal structure determination, Cambridge 1975.

Fortsetzung der Tabelle 1

Atom	x	y	z	B	x	y	z	B	
H ₃	8053(8)	1159(12)	8191(11)	1.6(3)	H ₁₂	8228(10)	6230(15)	8429(14)	3.7(5)
H ₆₁	8723(15)	2752(26)	9533(24)	8.6(10)	H ₁₅₁	8403(16)	4880(31)	9554(25)	10.3(13)
H ₆₂	7990(13)	2613(22)	9098(21)	6.8(7)	H ₁₅₂	9113(14)	4928(25)	9850(22)	7.7(9)
H ₆₃	8325(12)	2617(22)	187(21)	6.7(7)	H ₁₅₃	8778(15)	5061(26)	623(24)	9.0(9)
H ₇₁	9108(11)	175(23)	334(16)	5.7(6)	H ₁₆₁	8119(14)	7561(29)	9987(23)	9.1(10)
H ₇₂	9409(12)	1315(19)	273(18)	5.9(6)	H ₁₆₂	7803(15)	6444(23)	9647(22)	7.8(9)
H ₇₃	9011(12)	1134(19)	1017(20)	6.7(7)	H ₁₆₃	8194(13)	6566(23)	742(22)	7.5(7)
H ₈₁	7563(13)	871(20)	9335(19)	6.0(6)	H ₁₇₁	9615(16)	6598(26)	383(23)	8.8(10)
H ₈₂	8002(12)	9892(26)	9868(19)	7.3(8)	H ₁₇₂	9225(13)	7657(26)	349(21)	7.1(9)
H ₈₃	7910(11)	977(21)	450(21)	6.6(7)	H ₁₇₃	9285(13)	6769(24)	1163(23)	8.1(8)
H ₉₁	8663(11)	2685(19)	7837(17)	5.0(6)	H ₁₈₁	9379(14)	4988(25)	8912(22)	7.5(9)
H ₉₂	9213(12)	2583(20)	8835(19)	5.9(7)	H ₁₈₂	8798(15)	4855(26)	7995(21)	8.0(9)
H ₉₃	9342(12)	2413(20)	7845(18)	5.9(6)	H ₁₈₃	9453(13)	5121(23)	7873(20)	7.7(7)
H ₁₀₁	9712(12)	840(23)	9298(21)	6.8(8)	H ₁₉₁	8381(15)	6394(23)	6998(23)	8.1(9)
H ₁₀₂	9473(12)	9805(25)	8717(18)	6.8(8)	H ₁₉₂	8719(15)	7477(29)	7290(23)	8.8(10)
H ₁₀₃	9797(12)	689(23)	8316(18)	6.8(7)	H ₁₉₃	9031(13)	6547(22)	6922(22)	7.2(7)
H ₁₁₁	8618(13)	41(26)	7152(19)	7.2(8)	H ₂₀₁	9584(14)	7748(30)	8753(24)	9.3(11)
H ₁₁₂	8300(13)	1121(21)	6837(20)	6.4(7)	H ₂₀₂	9861(14)	6722(24)	9331(22)	7.2(9)
H ₁₁₃	8995(12)	958(21)	6877(20)	6.6(7)	H ₂₀₃	9909(14)	6883(24)	8339(20)	7.7(8)

[C270/75 Tab. 1 Forts.]

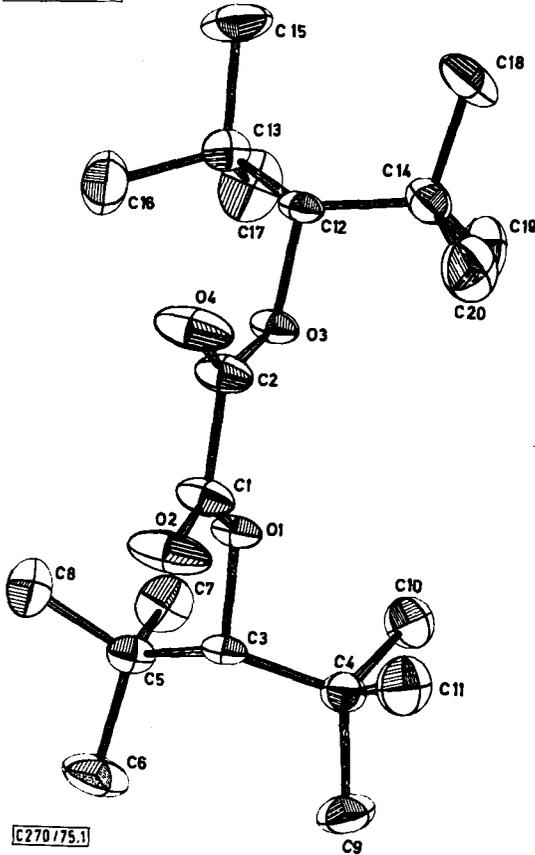


Abb. 1. Räumliche Atomanordnung der Schwingungsellipsoide

Die weitere Verfeinerung mittels anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff und einer isotropen Extinktionskorrektur konvergierte auf einen *R*-Wert von 0.048¹⁷⁾.

Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Abb. 1, gezeichnet durch das Programm ORTEP¹⁸⁾, stellt die räumliche Atomordnung des Moleküls ohne Wasserstoffatome dar, die Ellipsoide begrenzen den Bereich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 25%.

Die Bindungsabstände und -winkel wurden mit Hilfe des Programms ORFFE 3¹⁹⁾ berechnet (vgl. Abb. 2 und 3).

Diskussion der Molekül- und Kristallstruktur

Wie Abb. 2 und 3 sowie Tab. 2 zeigen, weichen die C=O- und C–O-Bindungsängen und -winkel bei **4** kaum von den bei **1** oder anderen Estern gefundenen Werten ab. Das Molekülgerüst ist fast eben gebaut – der Torsionswinkel der Molekülhälften beträgt nur 5.6° – und die Estergruppen liegen in der normalen¹¹⁾ Z-Konfiguration vor.

Tab. 2. Charakteristische Bindungsängen [Å] und -winkel [°] in Estermolekülen

Verbindung	X	C–C $\overset{\text{O}}{\parallel}$ X–				
		<i>d</i> _{C=O}	<i>d</i> _{C–X}	* <i>α</i> _{O=C–X}	* <i>α</i> _{O=C–C}	* <i>α</i> _{X–C–C}
1 ⁶⁾	O	1.19	1.31	125	125	110
2 ⁷⁾	S	1.209	1.749	126.5	121.7	111.8
3 ⁸⁾	S	1.195	1.753	127.7	121.5	110.8
4	O	1.191	1.315	127.0	120.2	112.8
C ₆ H ₅ –CO–OCH ₃ · Cr(CO) ₃ ²⁰⁾	O	1.19	1.35 ^{a)}	126	124	111
C ₂ H ₅ O–CO–C ₆ H ₄ –CO–OC ₂ H ₅ (1.4) ²¹⁾	O	1.28 ^{a)}	1.32	125	120	115

^{a)} Dieser anomal hohe Wert dürfte auf experimentellen Ungenauigkeiten beruhen.

Die Länge der zentralen C–C-Bindung liegt mit 1.531 Å zwar am unteren Ende der Skala der bei Oxalsäurederivaten auftretenden Werte (Tab. 3), jedoch deutlich höher als „normale“ C(sp²)–C(sp²)-Einfachbindungen (*d* = 1.47–1.52 Å²²⁾).

Auch in **4** wirkt sich offenbar die von *Brown* und *Harcourt*²³⁾ als Ursache der Bindungsaufweitung in eben gebauten Oxalatmolekülen angegebene teilweise Delokalisierung der einsamen Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen in ein antibindendes *o*-Orbital der C–C-Bindung aus.

¹⁷⁾ Atomstreu Faktoren des C- und O-Atoms wurden aus der Arbeit von *H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea* und *S. Skillman*, *Acta Crystallogr.* **17**, 1040 (1964), die des H-Atoms der Arbeit von *R. F. Stewart, E. R. Davidson* und *W. T. Simpson*, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965), entnommen.

¹⁸⁾ *C. K. Johnson*, ORTEP: ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1966.

¹⁹⁾ *W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, G. M. Brown, C. K. Johnson* und *W. A. Thiessen*, ORFFE 3, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1971.

²⁰⁾ *O. L. Carter, A. T. McPhail* und *G. A. Sim*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1619.

²¹⁾ *M. Bailey*, *Acta Crystallogr.* **2**, 120 (1949).

²²⁾ *O. Bastiansen* und *M. Traetteberg*, *Tetrahedron* **17**, 147 (1962).

²³⁾ *R. D. Brown* und *R. D. Harcourt*, *Aust. J. Chem.* **16**, 737 (1963).

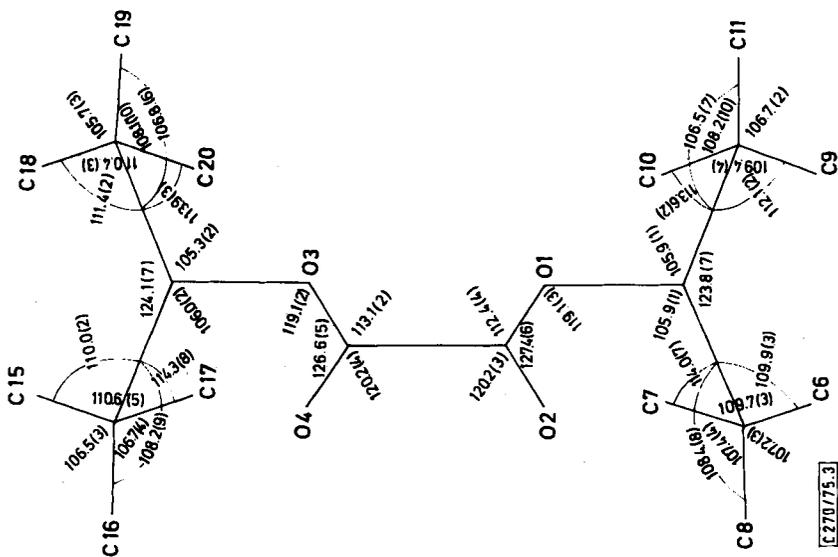


Abb. 3. Bindungswinkel [°] in 4 (ohne Wasserstoffatome)

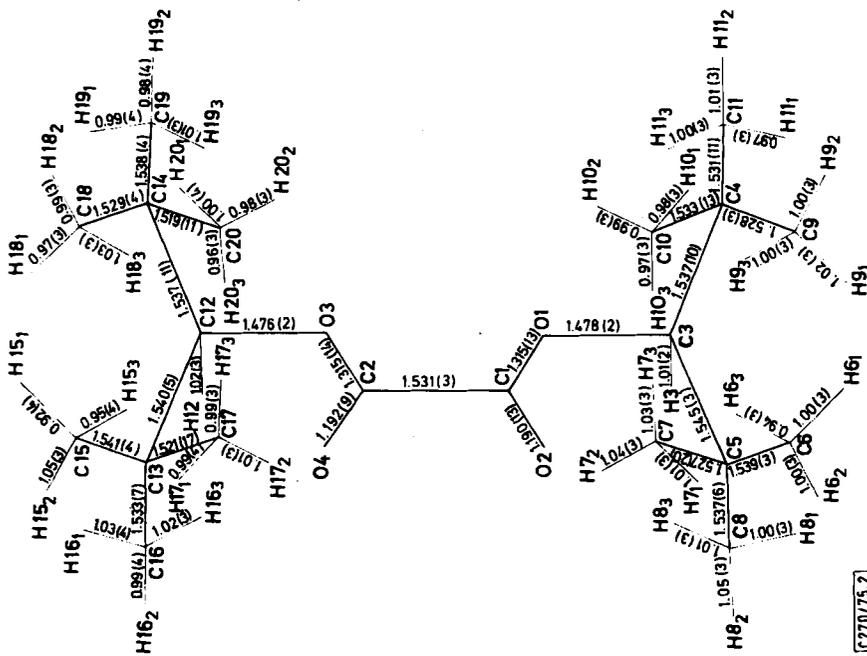


Abb. 2. Bindungslängen [Å] in 4

Tab. 3. Längen (d_{C-C} [Å]) und Torsionswinkel (Θ [°]) der zentralen C–C-Bindung bei Oxalsäurederivaten verschiedenen Typs

Verbindung	d_{C-C}	Θ	Lit.
$M_2C_2O_4$ ²¹⁾	1.559–1.574	0	1)
MHC_2O_4 ²¹⁾	1.546–1.552	0	1)
$[(CH_3)_2CH-NH-CS]_2$	1.547	0	5)
$(CH_3-NH-CO)_2$	1.544	0	3)
$(H_2N-CO)_2$	1.542	0	2)
3	1.541	0	8)
$(H_2N-CS)_2$	1.537	0	4)
2	1.533	0	7)
$[(CH_3)_2N-CO]_2$	1.533	69.9	24)
4	1.531	5.6	–
1	1.53	0	6)
$H_2C_2O_4 \cdot CH_3CONH_2$	1.529	2.1	25)
$K_2C_2O_2S_2$	1.516	76.5	26)
$(CH_3)_2N-CO-CS-N(CH_3)_2$	1.510	87.3	24)

²¹⁾ M = Li, Na, K, Rb, NH₄.

Das hervorstechende Merkmal von **4** ist die *Z*-Konfiguration in bezug auf die zentrale C–C-Bindung! Eine solche ist für Oxalsäurederivate bislang nur beim Kaliumhydrogenoxalat²⁷⁾ sowie beim Oxalsäure-Acetamid-Komplex²⁵⁾ gefunden worden, wo sie möglicherweise durch Wasserstoffbrückenbildung begünstigt wird.

Bei **4** spielt im Kristallzustand offenbar die Packung der Moleküle eine Rolle. In der *E*-Form wären beiderseits der C–C-Achse voluminöse Di-*tert*-butylmethyl-Gruppen vorhanden, die eine Annäherung der O=C–C=O-Gruppierungen verschiedener Moleküle behindern würden, zumal die *tert*-Butylgruppen nach oben und unten aus der C₂O₄-Ebene herausragen und diese abschirmen (Abb. 4).

Die tatsächlich ausgebildete *Z*-Form erlaubt dagegen die wechselseitige Annäherung der α -Dicarbonylgruppen, so daß sie, abwechselnd um 180°C gedreht, paarweise übereinander liegen (Abb. 4). Dadurch wird trotz der sperrigen Reste eine relativ dichte Packung unter intermolekularer Kompensation der C=O-Bindungsdipolmomente erreicht.

In verdünnter Lösung, in der **4**, wie eingangs erwähnt, ebenfalls eine ungewöhnliche Konfiguration einnimmt, können intermolekulare Effekte keine Rolle spielen. Unsere Röntgenstrukturanalyse zeigt aber, daß die *cis*-Form eine mögliche und unter Umständen begünstigte, räumliche Struktur dieses Moleküls darstellt, so daß ihr Auftreten auch in Lösung nicht auszuschließen ist.

Die besondere Konformation der CH[C(CH₃)₃]₂-Reste (Abb. 1) ist leicht als die Anordnung mit der geringsten sterischen Behinderung zu erkennen: keine der vier *tert*-

²⁴⁾ G. Adiwidjaja und J. Voß, unveröffentl. Ergebnisse.

²⁵⁾ L. Leiserowitz und F. Nader, Angew. Chem. **84**, 536 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 514 (1972).

²⁶⁾ R. Mattes, W. Meschede und W. Stork, Chem. Ber. **108**, 1 (1975).

²⁷⁾ H. Einspahr, R. E. Marsh und J. Donohue, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 2194 (1972).

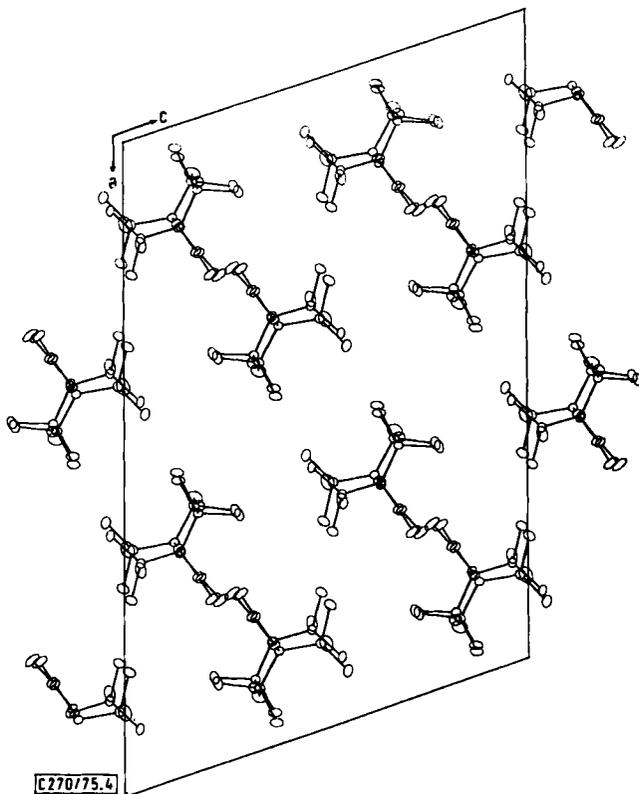


Abb. 4. Projektion der Kristallstruktur von 4 in *b*-Richtung

Butylgruppen kollidiert mit einem O- oder C-Atom des C—O—CO—CO—O—C-Gerüsts.

Das Methinproton wird in der zentralen Ebene festgehalten, eine Situation, die auch für das Radikalanion von 4 aufgrund der nicht nachweisbaren Hyperfeinstrukturaufspaltung für die betreffenden Protonen im EPR-Spektrum festgestellt worden ist^{1,2)}.

[270/75]