

## Strukturanalyse von 2-(1-Methylhydrazino)maleinsäure-dimethylester

Joachim Pickardt\* und Wolfgang Sucrow

Fachbereich für Synthetische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

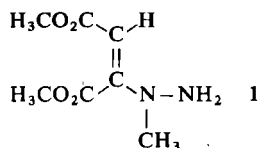
Eingegangen am 28. August 1975

Die Struktur der Titelverbindung **1** wurde durch Röntgenanalyse mit Hilfe direkter Methoden bestimmt und bis zu einem  $R_1$ -Wert von 4.1% verfeinert. Die auf chemischem Wege abgeleitete *E*-Konfiguration der Doppelbindung und die Stellung der Methylgruppe an N-1 wird somit bewiesen.

### Structure Analysis of Dimethyl 2-(1-Methylhydrazino)maleate

The crystal structure of the title compound **1** was solved by direct methods, least squares refinement gave  $R_1 = 4.1\%$ . The X-ray analysis clearly reveals the *E*-configuration of the double bond and confirms that the methyl group is bound to N-1 as proposed from chemical arguments.

Unlängst haben wir die Titelverbindung **1** durch Addition von Methylhydrazin an Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhalten<sup>1)</sup>. Da zunächst sowohl die Konfiguration der Doppelbindung wie auch die Stellung der Methylgruppe ungewiß waren, wurde eine Röntgenstrukturanalyse zur Klärung dieser Fragen in Angriff genommen. Inzwischen wurde die Struktur von **1** mit Hilfe chemischer Methoden gesichert<sup>1)</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse liefert nun eine zusätzliche Bestätigung für die angenommene Struktur.



### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Weissenberg-Aufnahmen ergaben für **1** eine monokline Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden durch Diffraktometermessungen von 15 Reflexen bestimmt und verfeinert:

$$\begin{array}{l}
 a = 12.174 \pm 0.002 \text{ \AA} \quad \beta = 93.42 \pm 0.02^\circ \\
 b = 6.237 \pm 0.001 \text{ \AA} \\
 c = 12.609 \pm 0.004 \text{ \AA}
 \end{array}$$

<sup>1)</sup> A. Fehlauer, K.-P. Grosz, M. Slopianka, W. Sucrow, W. J. S. Lockley und W. Lwowski, Chem. Ber. 109, 253 (1976).

Die Zelle enthält vier Formeleinheiten, die röntgenographische Dichte ergibt sich zu  $1.31 \text{ g/cm}^3$ .

Aus den Auslöschungen für  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  und  $0k0$  mit  $k = 2 + 1$  ergab sich eindeutig die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/c = C_{2h}^5$ .

Zur Strukturbestimmung wurden an einem Kristall der ungefähren Abmessungen  $0.3 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}$  mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex  $P2_1$  die Intensitäten von 1249 symmetrieeunabhängigen Reflexen mit  $2\Theta \leq 45^\circ$  mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator, Szintillationszähler,  $\omega$ -Scan) gemessen. 1042 Reflexe mit  $I > 2\sigma$  wurden für die Strukturbestimmung verwendet. Die Daten wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur (von einer Absorptionskorrektur wurde wegen des kleinen linearen Absorptionskoeffizienten von  $1.2 \text{ cm}^{-1}$  abgesehen) in Struktur Faktoren und  $E$ -Werte umgerechnet.

Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden bestimmt. Zunächst wurde eine Lösung mit dem für den Syntex-Strukturbestimmungszusatz XTL modifizierten Programm MULTAN<sup>2)</sup> versucht, die jedoch keinen Erfolg zeigte. Die Struktur wurde dann mit dem Rechenprogramm PHASE des Programm-Systems X-RAY 72<sup>3)</sup> gelöst. Die mit 207  $E$ -Werten  $> 1.35$  und den ermittelten Vorzeichen berechnete Fourier-Synthese zeigte Fragmente der erwarteten Molekülstruktur. Die Ortsparameter der dieser Synthese entnommenen Atome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, es ergab sich ein  $R_1$ -Wert<sup>4)</sup> von 33%. Eine Reihe von Differenz-Fouriersynthesen und isotropen Verfeinerungsrechnungen (zur Anwendung kamen dabei die Fourier- und Least-Squares-Programme des Syntex XTL-Strukturpakets) lieferte schließlich die Parameter für alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome; der  $R_1$ -Wert betrug in diesem Stadium 12.5%. Aus weiteren Differenz-Fouriersynthesen konnten auch die Positionen der Wasserstoffatome bestimmt werden. Anisotrope Verfeinerung der C-, O- und N-Atome und isotrope Verfeinerung der H-Atome ergab schließlich Konvergenz bei  $R_1 = 4.1\%$  bzw.  $R_2 = 3.5\%$ .

## Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Ortsparameter und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt. Die aus diesen Werten berechneten Bindungslängen und -winkel lassen sich der Abb. 2 entnehmen.

Die Moleküle besetzen im Kristall die allgemeinen Punktlagen der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Abb. 1 zeigt eine Projektion eines Moleküls (ohne H-Atome) entlang der  $b$ -Achse. Im Kristall sind je zwei benachbarte Moleküle über Wasserstoffbrücken  $\text{N}(2) - \text{H}(5) \cdots \text{O}(2)'$  verknüpft, der Abstand  $\text{N}(2) \cdots \text{O}(2)'$  beträgt  $3.077(3)$ , der Abstand  $\text{H}(5) \cdots \text{O}(2)'$   $2.22(3) \text{ \AA}$ .

Das Molekülgerüst von 1 ist relativ eben gebaut. Der aus den Atomen C(2), C(3), C(4), C(5) und N(1) gebildete Molekülteil ist, innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung, planar, wie es bei Annahme von  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung für die vier Kohlenstoffatome 2–5 zu erwarten ist (Ausgleichsebene 1, vgl. Tab. 4). Nur die Atome C(1) und O(1) ragen um

<sup>2)</sup> S. A. I. XTL Program MULTAN – an adaption for a small computer of the program MULTAN, written by G. Germain, P. Main, and M. M. Woolfson, Syntex Analytical Instruments, Inc. (1973).

<sup>3)</sup> The X-Ray System – Program System for X-Ray Crystallography (1972). Technical Report TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland.

<sup>4)</sup>  $R_1 = [\sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|] \cdot 100$ ,  $R_2 = [\sum w_i \|F_o\| - |F_c| / \sum w_i \|F_o\|]^2 \cdot 100$ .

Tab. 1. Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-Atome. Die Standardabweichungen der letzten Dezimale sind in Klammern angegeben

Atom	x/a	y/b	z/c
C(1)	6024(4)	3036(7)	8173(3)
C(2)	6541(2)	3374(4)	6419(2)
C(3)	7387(2)	4225(4)	5705(2)
C(4)	8354(2)	3221(4)	5615(2)
C(5)	8639(2)	1289(5)	6191(2)
C(6)	87(4)	-1099(8)	6695(4)
C(7)	7685(4)	6923(7)	4334(3)
O(1)	6024(4)	3036(7)	8173(3)
O(2)	3771(2)	2298(3)	6096(1)
O(3)	8024(2)	211(3)	6694(2)
O(4)	9711(2)	801(3)	6127(1)
N(1)	7041(2)	5956(4)	5143(2)
N(2)	6171(2)	7112(5)	5554(2)

[C391/75.Tab.1]

Tab. 2. Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome. Die Standardabweichungen der letzten Dezimale sind in Klammern angegeben

Atom	x/a	y/b	z/c	B
H(1)	6024(25)	1465(54)	8111(25)	8.1(10)
H(2)	5312(20)	3352(51)	7988(26)	8.4(11)
H(3)	6351(26)	3443(45)	8833(30)	7.9(10)
H(4)	6389(26)	8384(52)	5760(27)	7.5(11)
H(5)	5698(24)	7349(43)	5018(25)	6.0(9)
H(6)	8304(29)	7668(52)	4646(25)	8.8(11)
H(7)	7233(27)	7807(51)	3904(28)	8.5(10)
H(8)	7871(21)	6028(41)	3899(22)	4.5(8)
H(9)	8889(18)	3746(34)	5213(18)	3.2(5)
H(10)	9854(31)	-2372(67)	6378(32)	10.6(15)
H(11)	9974(27)	-987(51)	7387(21)	7.5(10)
H(12)	872(21)	-1058(70)	6664(34)	12.9(16)

[C391/75.Tab.2]

Tab. 3. Anisotrope Temperaturfaktoren<sup>a)</sup>. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C(1)	5.99(22)	6.24(23)	4.25(17)	-0.10(17)	1.74(15)	0.87(16)
C(2)	3.70(13)	3.22(13)	3.37(13)	0.29(11)	0.04(10)	0.16(10)
C(3)	3.73(13)	3.50(13)	2.57(10)	-0.53(11)	0.06(9)	-0.25(10)
C(4)	3.76(14)	3.98(14)	3.66(12)	0.00(12)	0.82(11)	0.42(11)
C(5)	4.25(15)	4.06(15)	3.47(12)	0.08(13)	0.33(11)	-0.43(12)
C(6)	7.63(27)	6.78(25)	6.05(22)	3.22(22)	0.06(19)	0.61(22)
C(7)	6.83(23)	5.23(20)	4.32(16)	0.61(19)	1.88(16)	1.09(17)
O(1)	4.30(9)	4.22(9)	2.91(8)	-0.50(7)	0.54(7)	-0.18(7)
O(2)	4.21(9)	4.79(9)	4.72(9)	-1.42(8)	-0.61(7)	0.32(8)
O(3)	5.24(11)	4.38(10)	5.83(11)	0.43(9)	0.76(9)	1.12(9)
O(4)	4.72(10)	5.50(11)	5.16(10)	1.67(9)	0.60(8)	0.54(8)
N(1)	4.27(11)	3.64(11)	3.82(10)	0.46(10)	0.89(9)	0.53(10)
N(2)	4.05(13)	4.14(14)	4.76(13)	0.54(11)	0.34(11)	0.17(12)

<sup>a)</sup> Die Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:

$$f_T = \exp[-1/4(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

[C391/75.Tab.3]

1.24 bzw. 1.19 Å nach unten heraus und O(2) liegt 1.01 Å oberhalb der Ebene 1; die restlichen Atome weisen Entfernungen zwischen 0.13 und 0.37 Å von dieser Ebene auf.

Die Winkel um die Kohlenstoffatome 2–5 weichen teilweise erheblich von der idealen  $sp^2$ -Geometrie ab. Besonders stark ist die Verkleinerung des Winkels C(2)–C(3)–N(1)

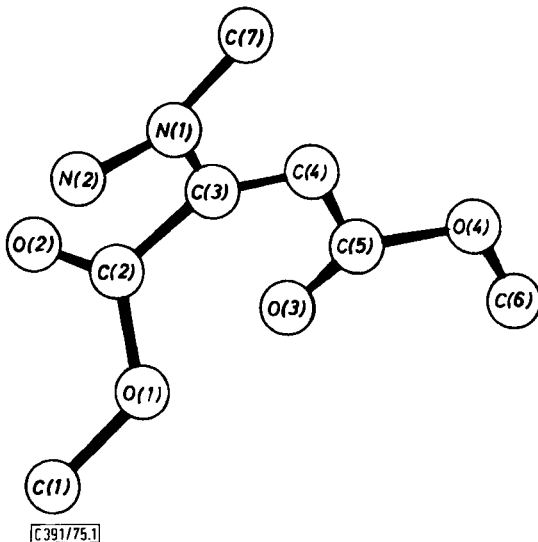


Abb. 1. Projektion des Moleküls entlang der *b*-Achse. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt

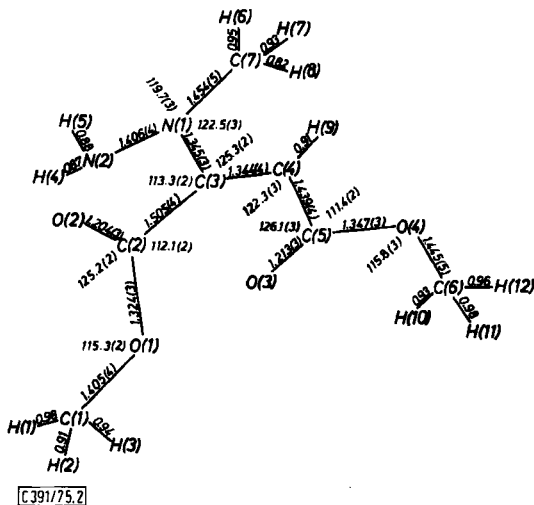


Abb. 2. Bindungslängen (in Å) und -winkel (in Grad) im Molekül. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben

auf  $113.25(21)^\circ$ , die wahrscheinlich durch intramolekulare Abstoßung zwischen den Estergruppen bedingt ist, sowie der Winkel  $C(3)-C(2)-O(1)$  und  $C(4)-C(5)-O(4)$  auf  $112.06(21)^\circ$  bzw.  $111.41(23)^\circ$ , die wohl auf Abstoßung zwischen den Sauerstoffatomen innerhalb der Estergruppen zurückzuführen ist; ähnliche Werte wurden von *Shatat*<sup>5)</sup> im Molekül der Maleinsäure gefunden.

Tab. 4. Ausgleichsebenen und Winkel zwischen den Ebenen  
a) Ausgleichsebenen

Nr.	Atome, durch welche die Ebene definiert ist, Abweichung in Å	Atome außerhalb der Ebene mit Abweichungen in Å
1	C(2) 0.00; C(3) -0.03; C(4) -0.02 C(5) 0.02; N(1) 0.02	C(1) -1.23; C(6) -0.23; C(7) 0.13 O(1) -1.19; O(2) 1.01; O(3) 0.22 O(4) -0.22; N(2) -0.37
2	C(2) 0.01; C(3) 0.00 O(1) 0.00; O(2) 0.00	C(1) -0.07; C(4) -1.14; C(5) -2.41 C(6) -4.66; C(7) 1.39; O(3) -2.64 O(4) -3.36; N(1) 1.20; N(2) 2.31
3	C(4) 0.00; C(5) 0.01 O(3) 0.00; O(4) 0.00	C(1) -2.02; C(2) -0.47; C(3) -0.22 C(6) -0.02; C(7) 0.19; O(1) -1.72 O(2) 0.40; N(1) -0.16; N(2) -0.78

b) Normalenwinkel in Grad

Ebene	Ebene	Winkel
1	2	99.9
1	3	11.3
2	3	103.8

Die Bindungslängen in **1** entsprechen den zu erwartenden Werten<sup>6)</sup>, eine Ausnahme bildet die Bindung  $C(4)-C(5)$ , die mit  $1.439(4)$  gegenüber der Bindung  $C(2)-C(3)$ , die eine Länge von  $1.505(4)$  Å aufweist, signifikant verkürzt ist, was darauf zurückzuführen ist, daß die Atome  $C(4)$  und  $C(5)$  in ein vinyloges Urethansystem einbezogen sind. Die beiden Estergruppen im Molekül sind also nicht äquivalent, was sich auch in den spektroskopischen Daten deutlich äußert<sup>1)</sup>.

Die Strukturanalyse beweist, daß **1** die *E*-Konfiguration besitzt und die Methylgruppe an das Stickstoffatom  $N(1)$  gebunden ist.

<sup>5)</sup> *M. Shatat*, Acta Crystallogr. **5**, 763 (1952).

<sup>6)</sup> International Tables for X-Ray Crystallography III, Kynoch Press, Birmingham 1952.