

Verdrillte Oxalsäurederivate Die Kristall- und Molekülstruktur von *N,N,N',N'*-Tetramethyloxamid und -monothiooxamid

Gunadi Adiwidjaja und Jürgen Voß*

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg,
Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13, und

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

Eingegangen am 23. Juni 1976

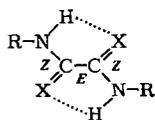
Die Strukturen der Titelsubstanzen (2 und 3) wurden röntgenographisch bestimmt und bis zu *R*-Werten von 0.065 (2) bzw. 0.057 (3) verfeinert. 2 kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c*, 3 in der Raumgruppe *P2₁/c*. – 2 liegt im Kristall in einer Konfiguration vor, bei der die beiden Molekülhälften um 71.4° gegeneinander verdrillt sind; bei 3 beträgt dieser Winkel 87.4°.

Twisted Oxalic Acid Derivatives

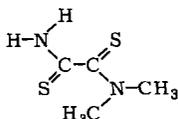
The Crystal and Molecular Structure of *N,N,N',N'*-Tetramethyloxamide and -monothiooxamide

The structures of the title compounds (2 and 3) have been determined from X-ray data, and refined to *R* = 0.065 (2) and 0.057 (3) respectively. 2 crystallizes in the space group *C2/c*, 3 in the space group *P2₁/c*. – In the crystal 2 exhibits a configuration in which the two halves of the molecule are twisted by 71.4°. This angle amounts to 87.4° in 3.

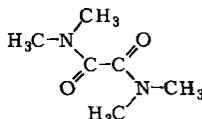
Oxalsäurederivate weisen im Kristall in der Regel ein planares X_2C-CX_2 -Gerüst auf^{1,2)}. Dies gilt auch für diejenigen Amide^{3,4)} und Thioamide^{5,6)}, die höchstens einen Substituenten an jedem Stickstoffatom tragen, so daß die Ausbildung einer durch intramolekulare Wasserstoffbrücken⁷⁾ begünstigten *Z/E/Z*-Konfiguration möglich ist, in der keine sterische Hinderung auftritt. *N,N*-Dimethyldithiooxamid (1) besitzt dagegen kein ebenes Molekülgerüst⁸⁾.



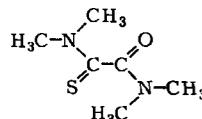
X = O, S



1



2



3

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

²⁾ G. Adiwidjaja und J. Voß, Chem. Ber. 109, 761 (1976).

³⁾ E. M. Ayerst und J. R. C. Duke, Acta Crystallogr. 7, 588 (1954).

⁴⁾ H. Widjaja, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1973.

⁵⁾ P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. 1965, 396.

⁶⁾ W. Schäm, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1974.

⁷⁾ H. O. Desseyn, W. A. Jacob und M. A. Herman, Spectrochim. Acta, Part A 28, 1329 (1972).

⁸⁾ A. Christensen, H. J. Geise und B. J. Van der Veken, Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 1173 (1975).

Um die Frage zu klären, ob auch die Nachbarschaft zwischen dem kleineren Sauerstoffatom und der Dimethylaminogruppe eine Störung der ebenen Konfiguration hervorruft, haben wir *N,N,N',N'*-Tetramethyloxamid (**2**) und -monothiooxamid (**3**) röntgenographisch untersucht.

Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe

2⁹⁾ und **3**¹⁰⁾ sind gut kristallisierende Verbindungen, die wir nach Literaturangaben synthetisiert haben. Aus Schwenk-, Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen ließen sich vorläufige Gitterkonstanten und die möglichen Raumgruppen ermitteln. Bei **2** kamen *Cc* oder *C2/c* in Frage. Obwohl die Intensitätsstatistiken für diese Substanz keine eindeutigen Hinweise gaben, wurde zunächst die erste, nicht zentrosymmetrische Raumgruppe gewählt, weil die auf vier Moleküle in der Elementarzelle berechnete Dichte mit der tatsächlichen übereinstimmte und angenommen wurde, daß das Molekül kein Symmetrieelement besitzt. Die azentrisch bestimmte Kristallstruktur von **2** zeigte jedoch, daß sich die beiden Molekülhälften wegen der Kristallsymmetrie ineinander transformieren ließen (vgl. unten). Die richtige Raumgruppe von **2** ist demnach *C2/c*.

Die Raumgruppe von **3**, *P2₁/c*, ist durch die in den Aufnahmen gefundene Symmetrie und die Auslöschungen der Reflexe eindeutig bestimmt.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe des Rechenprogramms von *Eck*¹¹⁾ anhand der mit einem Einkristalldiffraktometer (AED, Fa. Siemens) durch $\vartheta/2\vartheta$ -Abtastung ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung) gewonnenen ϑ -Maxima.

Es ergaben sich folgende Kristalldaten:

2 $a = 9.304 (1) \text{ \AA}$	$V = 816.1 \text{ \AA}^3$
$b = 9.051 (1) \text{ \AA}$	$d_x = 1.18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$c = 10.517 (1) \text{ \AA}$	$\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 7.47 \text{ cm}^{-1}$
$\beta = 112.84 (1)^\circ$	Raumgruppe = <i>C2/c</i> ; $Z = 4$
3 $a = 6.371 (2) \text{ \AA}$	$V = 863.6 \text{ \AA}^3$
$b = 11.600 (2) \text{ \AA}$	$d_x = 1.24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$c = 13.591 (2) \text{ \AA}$	$\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 27.81 \text{ cm}^{-1}$
$\beta = 120.71 (1)^\circ$	Raumgruppe = <i>P2₁/c</i> ; $Z = 4$

Die Intensitätsmessungen wurden an einem **2**-Kristall der Größe $0.22 \times 0.31 \times 0.32 \text{ mm}^3$ und einem **3**-Kristall der Größe $0.25 \times 0.47 \times 0.34 \text{ mm}^3$ mit dem oben genannten Einkristalldiffraktometer unter Verwendung von $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator) ausgeführt. Die Auswertung der gemessenen Reflexe geschah mit dem Rechenprogramm von *Eck*¹¹⁾. Außer den üblichen Lorentz-Polarisationskorrekturen wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Nach der Reduktion standen 764 symmetrieunabhängige Strukturamplituden für **2** und 1460 für **3** zur Verfügung, welche alle zur Verfeinerung der Strukturen verwendet wurden.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Bestimmung der beiden Kristallstrukturen erfolgte unter Verwendung der Direktmethode mit Hilfe des Programmsystems von *Sheldrick*¹²⁾ für die als nicht zentrosymmetrisch angenommene Substanz **2** und des Rechenprogramms MULTAN¹³⁾ für **3**. Mit Hilfe der anschließend berechneten E-maps ließen sich die Lagen aller Atome außer Wasserstoff bestimmen. Die so

⁹⁾ J. Voß, *Tetrahedron* **28**, 2627 (1972).

¹⁰⁾ J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1231.

¹¹⁾ J. Eck, unveröffentlichte Programme, Hamburg 1970.

¹²⁾ G. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.

¹³⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971).

Tab. 1. Atomparameter in der 2-Kristallstruktur. Die Parameter sind bis auf die Koeffizienten B der Temperaturfaktoren von Wasserstoff-Atomen 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}
C ₁	754(3)	3248(3)	2367(2)	142(4)	145(3)	121(3)	-19(3)	35(3)	-1(3)
C ₂	3498(4)	3794(5)	3156(4)	132(4)	288(7)	170(5)	-14(4)	60(4)	-20(5)
C ₃	1954(5)	4830(5)	4404(4)	223(6)	249(6)	153(4)	79(5)	89(4)	64(4)
N ₁	1974(2)	3947(2)	3251(2)	135(3)	183(3)	122(3)	14(2)	49(2)	8(2)
O ₁	771(2)	2517(2)	1389(2)	188(3)	260(4)	181(3)	-29(3)	49(2)	84(3)
B									
H ₂₁	1914(58)	4242(58)	5058(53)	12(2)					
H ₂₂	964(52)	5275(50)	4213(44)	9(1)					
H ₂₃	2714(56)	5602(53)	4693(47)	10(1)					
H ₃₁	3413(51)	3852(53)	2319(51)	10(2)					
H ₃₂	3964(61)	2928(58)	3515(53)	11(2)					
H ₃₃	4229(68)	4276(63)	3746(59)	14(2)					

C 2817/76 Tab. 1

Tab. 2. Atomparameter in der 3-Kristallstruktur (vgl. Legende zu Tab. 1)

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S	7409(1)	1807(1)	4274(1)	352(3)	117(1)	58(1)	-17(1)	52(1)	-14(1)
O	9128(3)	977(1)	1153(2)	389(6)	73(1)	107(2)	-25(2)	106(3)	1(1)
N ₁	9548(3)	1379(1)	6508(1)	283(6)	63(1)	67(1)	1(2)	63(2)	-3(1)
N ₂	2443(3)	1568(2)	1088(2)	292(7)	91(2)	82(2)	19(2)	77(3)	-4(1)
C ₁	9168(3)	2082(2)	5669(2)	219(6)	73(2)	63(1)	10(2)	61(2)	-5(1)
C ₂	290(4)	1733(2)	1066(2)	283(7)	67(2)	59(2)	-12(2)	61(3)	-5(1)
C ₃	1008(5)	1710(2)	7719(2)	374(8)	83(2)	62(2)	-2(3)	56(3)	6(1)
C ₄	8400(6)	244(2)	6277(3)	496(12)	72(2)	102(3)	-38(4)	92(4)	-6(2)
C ₅	3557(6)	429(3)	1351(3)	441(11)	114(3)	103(2)	75(5)	82(4)	-17(2)
C ₆	3839(5)	2500(3)	969(3)	299(9)	154(4)	111(3)	-6(4)	112(4)	-15(2)

Atom	x	y	z	B
H ₃₁	9257(83)	1939(39)	7876(39)	7(1)
H ₃₂	1976(77)	2392(36)	7886(39)	6(1)
H ₃₃	2018(79)	1117(42)	8194(38)	7(1)
H ₄₁	6789(81)	369(37)	6169(40)	6(1)
H ₄₂	8446(81)	-90(43)	5606(43)	7(1)
H ₄₃	9056(85)	-162(40)	7040(43)	7(1)
H ₅₁	2539(78)	-98(39)	1344(39)	6(1)
H ₅₂	4322(80)	308(45)	995(42)	7(1)
H ₅₃	4990(71)	505(37)	2289(38)	7(1)
H ₆₁	2532(84)	3146(36)	543(41)	6(1)
H ₆₂	3760(72)	2330(34)	169(37)	5(1)
H ₆₃	5354(89)	2654(39)	1619(43)	7(1)

C 2817/76 Tab. 2

ermittelten Atomlagen von **2** zeigten nun eine durch Nullpunkttransformation erzeugte zentrosymmetrische Struktur! Die Verfeinerung der azentrischen Struktur führte dementsprechend wegen der hohen Korrelationen zu keinem sinnvollen Ergebnis. Nachdem diese Atomlagen verfeinert worden waren, konnten auch die Wasserstoffatomlagen mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthese¹⁴⁾ festgelegt werden.

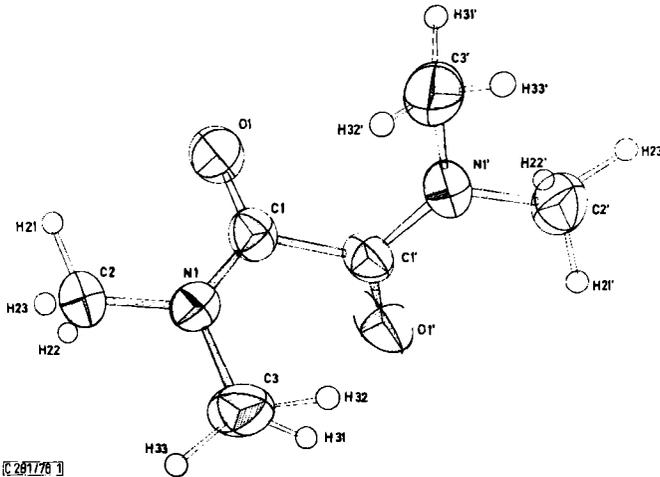


Abb. 1. Räumliche Atomanordnung der Schwingungsellipsoide von *N,N,N',N'*-Tetramethyloxamid (**2**)

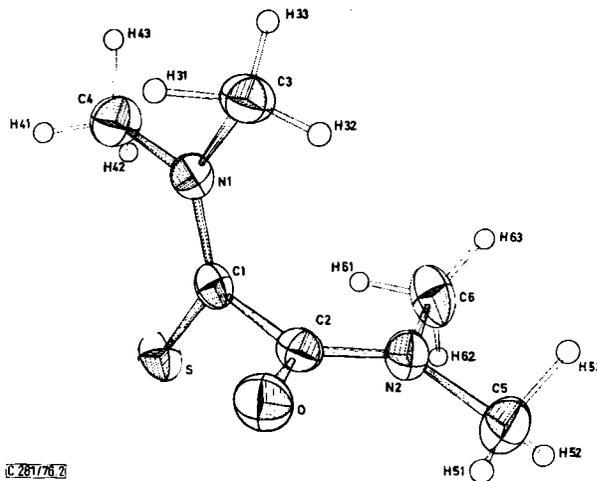


Abb. 2. Räumliche Atomanordnung der Schwingungsellipsoide von *N,N,N',N'*-Tetramethylmonothiooxamid (**3**)

¹⁴⁾ 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.

Die weitere Verfeinerung¹⁵⁾ mittels anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff und einer isotropen Extinktionskorrektur konvergierte auf die *R*-Werte 0,065 (2) und 0,057 (3). Die verfeinerten Atomparameter sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Abb. 1 und 2, gezeichnet durch das Programm ORTEP¹⁶⁾, stellen die räumliche Struktur der Moleküle dar. Die Ellipsoide der schwereren Atome begrenzen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; der Maßstab der Wasserstoffatome ist willkürlich gewählt.

Die Bindungsabstände und -winkel sind mit Hilfe des Rechenprogramms ORFFE¹⁷⁾ berechnet und aus Abb. 3 und 4 zu ersehen.

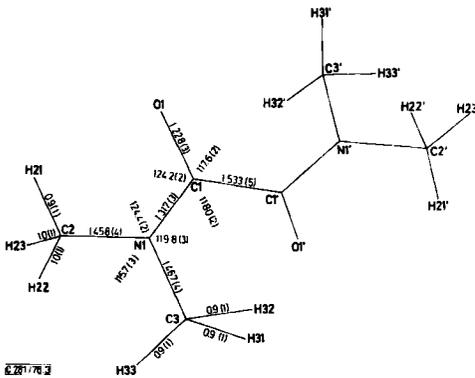


Abb. 3.

Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in 2

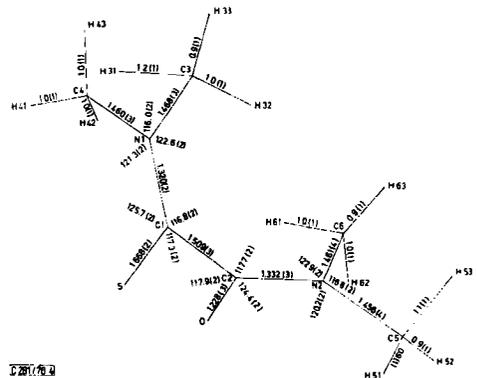


Abb. 4.

Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in 3

Diskussion der Molekül- und Kristallstrukturen von 2 und 3

Carbonsäureamide sind zwar in großer Zahl strukturanalytisch untersucht worden¹⁸⁻²²⁾. Viele Arbeiten sind jedoch älteren Datums und die mitgeteilten Daten entbehren der wünschenswerten Vollständigkeit, Genauigkeit und Zuverlässigkeit. Neuere Untersuchungen auf diesem Gebiet sind selten unter systematischen Aspekten durchgeführt worden, und es gibt nur sporadische Angaben über *N,N*-disubstituierte Amide. Es ist daher nicht ganz einfach, die Strukturen von 2 und 3 mit verwandten Verbindungen

¹⁵⁾ Atomstrefaktoren 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.

¹⁶⁾ *C. K. Johnson*, ORTEP: ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1966.

¹⁷⁾ *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.

¹⁸⁾ *D. R. Davies* und *R. A. Pasternak*, *Acta Crystallogr.* **9**, 334 (1956).

¹⁹⁾ *L. E. Sutton*, *Tables of Interatomic Distances*, Supplement 1956–1959, The Chemical Society, London.

²⁰⁾ *A. E. Jungk* und *G. M. J. Schmidt*, *Chem. Ber.* **104**, 3289 (1971).

²¹⁾ *R. P. Shibaeva* und *L. O. Atovmyan*, *J. Struct. Chem.* **9**, 73 (1968); *Zh. Strukt. Khim.* **9**, 90 (1968) [*C. A.* **68**, 117817 (1968)].

²²⁾ *M. B. Robin, F. A. Bovey* und *H. Basch*, in *The Chemistry of Amides* (Herausgeber: *J. Zabicky*), S. 1, Interscience Publ., London, New York, Sydney, Toronto 1970.

Tab. 3. Charakteristische Atomabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] bei Oxal- und Benzoesäureamiden und -thioamiden

Verbindung	$d(\text{C}-\text{C})^a)$	$d(\text{C}-\text{N})^b)$	$d(\text{C}=\text{X})^c)$	$d(\text{N}-\text{C})^d)$	$\angle \text{NCX}^e)$	$\angle \text{CCX}^e)$	$\theta^e)$	Lit.
$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}_2$	1.542	1.315	1.243	—	125.2	119.5	0	3)
$\text{MeNH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NHMe}$	1.544	1.324	1.227	1.449	125.4	121.4	0	4)
2	1.530	1.319	1.228	1.456 1.464	124.1	117.8	71.4	
4	1.51	1.37	1.25	1.52 1.54	117.5	119.7	45.5	21)
5	1.510	1.360	1.235	1.469 1.470	122.1	120.6	84.1	20)
$\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{CS}-\text{NH}_2$ ^{f)}	1.537	1.336 1.331	1.665 1.633	—	125.4 124.6	119.6 120.5	0	5)
$\text{Me}_2\text{CHNH}-\text{CS}-\text{CS}-\text{NHCHMe}_2$	1.547	1.314	1.660	1.472	125.5	121.3	0	6)
1	1.518	1.316 1.310	1.660 1.672	1.469 1.470	126.1 126.9	118.3 116.1	86.9	8)
3	1.510	1.334 1.319	1.225 1.670	1.458 ^{g)} 1.464	124.4 125.8	118.0 117.2	87.4	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CS}-\text{NMe}_2$	1.487	1.316	1.671	1.462	124.0	118.0	62.6	23)

a) Zentrale C-C-Bindung in der Oxal-, C(Aryl)-C(Amid)-Bindung in der Benzoesäurereihe.

b) Amidbindung.

c) X = O oder S.

d) N-Alkybindung.

e) Torsionswinkel zwischen den beiden Amid- bzw. zwischen Amid- und Phenylringebene.

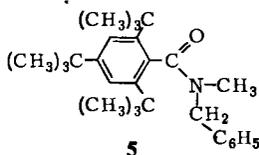
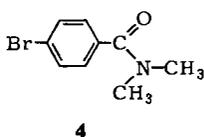
f) Beim Dithiooxamid liegen im Kristall zwei verschiedene Moleküle vor⁵⁾.

g) Mittelwerte (vgl. Abb. 4).

2, 3) W. Walter, S. Harjo und J. Voß, Acta Crystallogr., Sect. B 32, 2876 (1976).

zu vergleichen, um Besonderheiten in den Bindungsverhältnissen herauszufinden. Auf einige Punkte, die sich aus der Datenzusammenstellung in Tab. 3 ergeben, sei jedoch hingewiesen.

Die Länge der zentralen C–C-Bindung beträgt bei 2 1.530 Å. Dies ist im Zusammenhang zu sehen mit der von *Brown* und *Harcourt* berechneten antibindenden Wechselwirkung zwischen den beiden Hälften eines ebenen Y_2X-XY_2 -Moleküls ($Y =$ Atom mit freien Elektronenpaaren)²⁴, die zur Erhöhung des X–X-Abstandes gegenüber dem normalerweise für aneinander gebundene, sp^2 -hybridisierte Atome gefundenen Wert (bei C-Atomen ca. 1.47–1.52 Å) führt. Insofern ist 2 ein reguläres Glied der Oxalsäurereihe, in der meist C–C-Abstände > 1.52 Å zu beobachten sind^{1,2}. Dagegen weist 3 mit $d(C-C) = 1.510$ Å den gleichen Abstand wie die *N,N*-disubstituierten Benzamide 4 und 5 auf (Tab. 3).



Als Ursache kann die nahezu vollkommen senkrechte Anordnung der Molekülhälften in 3 (Verdrillungswinkel $\theta = 87.4^\circ$) angesehen werden, in der die antibindende Wechselwirkung²⁴ nicht auftritt, wenngleich 2 ebenfalls erheblich tordiert ist ($\theta = 71.4^\circ$). Die Verdrillung ist auf die sterische Behinderung zurückzuführen, der ein ebenes, tetrasubstituiertes Oxamid-Gerüst ausgesetzt ist, wobei der Effekt in 3 sowie auch in 1 wegen der Anwesenheit des großen Schwefelatoms ausgeprägter ist als in 2.

Diese Befunde bestätigen die Ergebnisse, die an Lösungen erhalten wurden. Dipolmoment-²⁵, UV-²⁶ und EPR-spektroskopische^{9,10} Messungen an 2 und 3 bzw. ihren Radikalanionen sowie die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von *N,N,N',N'*-Tetrabenzylloxamid und -monothiooxamid²⁷ zeigen deutlich, daß diese Verbindungen ein weit vom koplanaren Bau abweichendes Molekülgerüst mit Torsionswinkeln $\theta > 60^\circ$ aufweisen.

Die Amid- bzw. Thioamidgruppen selbst sind dagegen bei 2 und 3 fast eben gebaut. So beträgt in 3 der Winkel zwischen den Ebenen C3–C4–N1–C1 und S–C1–C2–N1 (Abb. 4) nur 2.7° sowie der zwischen C5–C6–N2–C2 und O–C2–C1–N2 3.5° ; während z. B. für die entsprechenden Winkel in 5²⁰) und *N,N*-Dimethylthiobenzamid²³) 7° gefunden wurden.

Die Bindungslängen und -winkel weisen keine signifikanten Abweichungen gegenüber anderen Oxamiden und Thiooxamiden auf, und die beiden „ungleichen Hälften“ in 3, welches das erste strukturanalytisch untersuchte *Monothiooxamid* ist, zeigen die normalen Bindungsparameter (vgl. Tab. 3). Lediglich die Winkel zwischen der zentralen C–C- und der C=X-Bindung (\ast CCX in Tab. 3) liegen bei den hochsubstituierten Verbin-

²⁴) R. D. Brown und R. D. Harcourt, Aust. J. Chem. 16, 737 (1963).

²⁵) J. Chavigny de Lachevrotière, J. Sandström und H. Lumbroso, C. R. Acad. Sci., Ser. C 276, 1143 (1973).

²⁶) B. Persson und J. Sandström, Acta Chem. Scand. 18, 1059 (1964).

²⁷) R. E. Carter und J. Sandström, J. Phys. Chem. 76, 642 (1972).

dungen 1–3 um ca. 2° unter dem Standardwert für ungestörte Systeme. – Im Vergleich zu Benzamiden wie 4, 5 u. a.^{19, 22)} haben Oxamide deutlich verkürzte C–N-Bindungen (erhöhten C–N-Doppelbindungscharakter); 2 und 3 bilden hierin keine Ausnahme.

Die Moleküle von 3 bilden in der Ebene (100) eine AB-Schichtfolge (Abb. 6), während sich die AB-Schichtfolgen in der Kristallstruktur von 2 in zwei Richtungen, (001) und (110), erstrecken (Abb. 5).

Ein Vergleich der Elementarzellen (Atome pro Volumeneinheit) zeigt, daß die Packung der Moleküle im Kristall bei 2 und 3 nicht so dicht ist wie die von *N,N'*-Dimethyloxamid⁴⁾ und *N,N'*-Diisopropyldithiooxamid⁶⁾.

Dies ist sicher auf die sperrige, verdrehte Struktur der 2- und 3-Moleküle sowie das Fehlen intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen (vgl. Abb. 5 und 6).

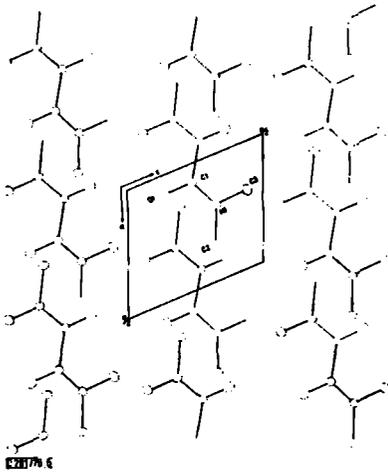


Abb. 5. Projektion der Kristallstruktur von 2 in *b*-Richtung

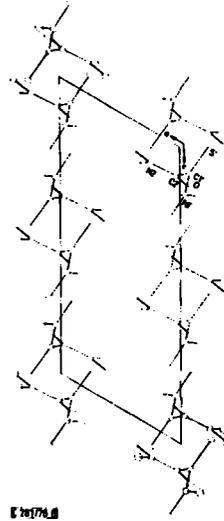


Abb. 6. Projektion der Kristallstruktur von 3 in *b*-Richtung