

Planare Oxalsäurederivate Die Kristallstruktur von Kalium-methyl-oxalat und Kalium-S-methyl-monothiooxalat

Ulrich Niemer und Rainer Mattes*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Eingegangen am 3. Oktober 1977

Die Struktur der Titelverbindungen (**1** und **3**) wurde röntgenographisch bestimmt und bis zu R -Werten von 0.072 (770 Reflexe) bzw. 0.045 (1033 Reflexe) verfeinert. **1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, **3** triklin in $P\bar{1}$. Beide Anionen sind bei Interplanarwinkeln von 1.2 bzw. 12.5° nahezu planar. Die Estergruppierungen besitzen Z -Konformation.

Planar Oxalic Acid Derivatives

The Crystal Structure of Potassium Methyl Oxalate and Potassium S-Methyl Monothiooxalate

The structures of the title compounds (**1** and **3**) have been determined from X-ray data and refined to $R = 0.072$ (770 reflexions, space group $P2_1/c$, $Z = 4$) and 0.045 (1033 reflexions, space group $P\bar{1}$, $Z = 2$) respectively. The anions of both compounds are approximately planar. The dihedral angles are 1.2° and 12.5° respectively. The ester groups have normal Z -conformation.

Derivate der Oxalsäure und der Thiooxalsäuren besitzen im festen Zustand und in Lösung teils planare, teils nicht planare Konformation^{1–17)}. So sind zum Beispiel beim Oxalat-Ion (nur in Lösung¹⁶⁾) und bei den Thiooxalat-Ionen $[\text{CO}_2 - \text{CS}_2]^{2-7)}$, $[\text{COS} - \text{COS}]^{2-8)}$ und $[\text{COS} - \text{CS}_2]^{2-9)}$ die beiden Molekülhälften um bis zu 90° gegeneinander verdreht, dagegen sind der

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

⁵⁾ A. Christensen, H. J. Geise und B. J. Van der Veken, Bull. Soc. Chim. Belg. **84**, 1173 (1975).

⁶⁾ W. Stork, Dissertation, Univ. Münster 1975; R. Mattes, W. Stork und J. Kahlenberg, Spectrochim. Acta, Part A **33**, 643 (1977).

⁷⁾ R. Mattes und W. Meschede, Chem. Ber. **109**, 1832 (1976).

⁸⁾ R. Mattes, W. Meschede und W. Stork, Chem. Ber. **108**, 1 (1975).

⁹⁾ W. Meschede und R. Mattes, Chem. Ber. **109**, 2510 (1976).

¹⁰⁾ M. W. Dougill und G. A. Jeffrey, Acta Crystallogr. **6**, 831 (1953).

¹¹⁾ G. Kiel, M. Dräger und U. Reuter, Chem. Ber. **107**, 1483 (1974).

¹²⁾ M. A. Pelinghelli, A. Tiripiccho und M. Tiripiccho Camellini, Cryst. Struct. Commun. **1974**, 159 [Chem. Abstr. **80**, 101 149 (1974)].

¹³⁾ G. Adiwidjaja und J. Voß, Chem. Ber. **110**, 1159 (1977).

¹⁴⁾ R. Mattes, W. Meschede und U. Niemer, Chem. Ber. **110**, 2584 (1977).

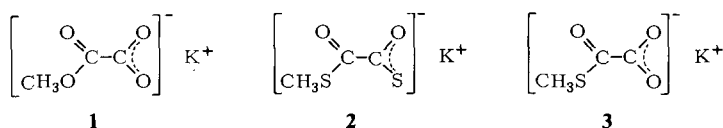
¹⁵⁾ U. Niemer, K. Mennemann und R. Mattes, Chem. Ber. **111**, 2113 (1978), vorstehend.

¹⁶⁾ G. M. Begun und W. H. Fletcher, Spectrochim. Acta **19**, 1343 (1963).

¹⁷⁾ H. O. Desseyn, B. J. Van der Veken und M. A. Hermann, Bull. Soc. Chim. Belg. **85**, 3 (1976).

Oxalsäure-dimethylester¹⁰⁾, der 1,2-Dithiooxalsäure-*S,S'*-dimethylester¹¹⁾ und der Trithiooxalsäure-*S,S'*-dimethylester¹⁵⁾ planar gebaut. Über die Konformation von Monoestern der Oxal- bzw. Thiooxalsäuren und ihrer Salze ist bisher wenig bekannt: Kalium-methyl-oxalat (**1**) ist nach schwingungsspektroskopischen Messungen planar, überraschenderweise *cis*-planar ist nach röntgenographischen¹⁴⁾ und schwingungsspektroskopischen¹⁸⁾ Untersuchungen auch Kalium-*S*-methyl-1,2-dithiooxalat (**2**).

Als Ursache für die jeweilige Konformation werden sterische Effekte, intramolekulare Wasserstoffbrücken und Packungsgründe genannt. Zum weiteren Verständnis dieses Verhaltens haben wir jetzt die Kristallstruktur von **1** und Kalium-*S*-methyl-monothiooxalat (**3**) aufgeklärt. Über die Konformation in Lösung geben schwingungsspektroskopische Messungen Auskunft. Hierüber wird gesondert berichtet werden¹⁸⁾.



Ergebnisse und Diskussion

1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 11.687(3) \text{ \AA}$, $b = 4.096(1) \text{ \AA}$, $c = 11.714(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105.47(3)^\circ$ und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle, **3** triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 3.914(2) \text{ \AA}$, $b = 6.387(3) \text{ \AA}$, $c = 12.143(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 81.59(1)^\circ$, $\beta = 83.95(1)^\circ$, $\gamma = 86.55(1)^\circ$ und 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Atomparameter sowie Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt. Die Abbildungen 1 und 2 bzw. 3 und 4 geben die Struktur der Anionen und ihre Anordnung innerhalb der Elementarzelle wieder.

Beide Anionen sind nahezu planar. Der maximale Abstand eines Atoms von der mittleren Ebene durch alle Atome beträgt in **1** 0.015 \AA und in **3** entsprechend dem größeren Interplanarwinkel 0.16 \AA . Die *O*- bzw. *S*-Estergruppierung liegt in der üblichen *Z*-Konformation vor. Auch **2** besitzt die planare *Z*-Konformation¹⁴⁾. Somit verhalten sich die Anionen von **1**, **2** und **3** hinsichtlich ihrer Struktur völlig analog. Vergleicht man ihre Dimensionen, so stimmen diese zwischen **1** und **3** innerhalb der CO_2 -Gruppe und zwischen **2** und **3** innerhalb der *S*-Estergruppierung weitgehend überein. Signifikante Unterschiede bestehen auch in der Länge der C–C-Bindung nicht, die wie in allen planaren Oxalsäurederivaten deutlich länger als der für zwei sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome erwartete Bindungsabstand ist. Hierauf wird in der Literatur schon mehrfach hingewiesen (vgl. z. B. Lit.^{13, 14)}). In **3** erreicht $d(\text{CC})$ mit $1.572(6) \text{ \AA}$ einen Maximalwert. Auch die Länge der C=O-Bindung der Estergruppe ist bei **1**, **2** und **3** innerhalb des Meßfehlers gleich, obwohl sich die Carbonyl-Schwingungsfrequenzen von *O*- und *S*-Estergruppierungen um ungefähr 50 cm^{-1} unterscheiden^{18, 19)}. Der einzige Unterschied in den Strukturen besteht im Bindungswinkel C–C–X(CH_3) (**1**: X = O; **2** und **3**: X = S). Dieser der Carbonylgruppe gegenüberliegende Winkel beträgt im *O*-Ester **1** $111.3(4)^\circ$, in den *S*-Estern **2** und **3** $115.0(4)$ bzw. $113.0(4)^\circ$. Inwieweit dies auf Packungs-

¹⁸⁾ U. Niemer und R. Mattes, in Vorbereitung.

¹⁹⁾ A. J. Collings, P. F. Jackson und K. J. Morgan, J. Chem. Soc. B **1970**, 581.

effekte oder auf die unterschiedliche Stärke der C=O-Bindung (vgl. die Schwingungsfrequenzen¹⁸⁾) zurückzuführen ist, läßt sich ohne weiteres Vergleichsmaterial nicht feststellen.

Mit der planaren Konformation im festen Zustand schließt sich **1** an das Oxalation, die Oxalsäure²⁰⁾ und den Oxalsäure-dimethylester¹⁹⁾ an. Über die Strukturen des Dianions oder des *O,S*-Diesters der bisher nicht isolierten Monothiooxalsäure liegen noch keine röntgenographischen Untersuchungen vor. Nach schwingungsspektroskopischen Messungen ist das $[\text{CO}_2-\text{COS}]^{2-}$ -Ion nicht eben gebaut⁶⁾, in den *O,S*-Diestern sollen *Z*- und *E*-konfigurierte Estergruppen bei weitgehend freier Drehbarkeit um die zentrale C-C-Bindung nebeneinander vorliegen²¹⁾. Im *N,N,N',N'*-Tetramethyl-monothiooxamid, einem weiteren Derivat der Monothiooxalsäure, sind die beiden Molekülhälften um 87,4° gegeneinander verdreht¹³⁾.

Tab. 1. Orts- und Temperaturparameter von **1**. Alle Parameter sind mit 10^4 multipliziert. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimale

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
K	891(1)	2888(4)	-1157(1)	35(11)	185(14)	61(1)	-2(3)	18(0)	4(3)
O(1)	2476(4)	7980(16)	-1289(4)	42(4)	337(52)	80(5)	21(10)	19(3)	-50(12)
O(2)	4379(4)	7166(17)	-1198(4)	34(4)	479(55)	75(5)	-11(11)	4(3)	-14(13)
O(3)	1788(4)	4366(16)	-3183(4)	47(4)	345(51)	68(4)	-20(11)	1(3)	-34(11)
O(4)	3660(5)	3365(19)	-3201(5)	70(5)	739(70)	78(5)	47(14)	26(4)	-60(14)
O(1)	3290(6)	6823(20)	-1641(6)	42(5)	183(66)	52(5)	3(13)	9(4)	24(14)
O(2)	2960(6)	4657(22)	-2768(6)	51(6)	262(71)	53(6)	5(14)	15(4)	16(15)
O(3)	1361(8)	2307(30)	-4236(8)	99(9)	521(94)	68(7)	-40(24)	-7(6)	-86(21)

[C330/77, Tab. 1]

Tab. 2. Orts- und Temperaturparameter von **3**. Die Ortsparameter sind mit 10^4 multipliziert. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimale

Atom	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
K	3974(3)	2648(1)	9028(0)	2.5(0)	2.2(0)	3.1(0)	0.07(3)	-0.8(0)	-0.5(0)
S	2455(3)	1149(2)	3441(1)	3.2(0)	2.9(0)	3.0(0)	0.1(0)	-1.0(0)	-0.1(0)
O(1)	347(10)	4876(5)	2448(2)	5.3(2)	2.1(1)	4.1(1)	0.3(1)	-1.9(1)	-1.1(1)
O(2)	685(9)	107(5)	1395(3)	3.4(1)	2.4(1)	4.5(1)	0.2(1)	-1.0(1)	-1.5(1)
O(3)	-2183(9)	3117(5)	772(3)	3.6(1)	3.0(1)	3.0(1)	0.2(1)	-1.3(1)	-0.7(1)
O(1)	668(11)	3004(7)	2416(4)	2.0(1)	2.4(1)	2.3(1)	-0.03(15)	-0.3(1)	-0.4(1)
O(2)	-406(12)	1973(7)	1412(4)	1.9(1)	2.2(1)	2.4(1)	-0.5(1)	0.06(16)	-0.5(1)
O(3)	-6727(15)	2915(9)	4428(4)	3.8(2)	5.6(3)	3.3(2)	-0.2(2)	-1.3(2)	-1.8(2)

[C330/77, Tab. 2]

²⁰⁾ J. L. Denssen und P. H. Smit, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 2240 (1974).

²¹⁾ P. Stäglich, K. Thimm und J. Voß, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 671.

Tab. 3. Interplanarwinkel, Abstände von der mittleren Ebene und Koordination der Kationen in **1** und **3**

Kalium-methyl-oxalat (**1**):

Interplanarwinkel O(2)–C(1)–C(2)–O(4): 1.2°

Koordination von Kalium:

K ... O(1): 2.762; 2.822

K ... O(3): 2.902; 3.335; 3.478

K ... C(3): 2.169

Abstände von der mittleren Ebene durch alle Atome des Anions:

C(1) 0.003 O(2) –0.015

C(2) 0.009 O(3) 0.006

C(3) –0.015 O(4) 0.008

O(1) 0.003

Kalium-S-methyl-monothiooxalat (**3**)

Interplanarwinkel O(2)–C(2)–C(1)–O(1): 12.5°

Koordination von Kalium:

K ... O(1): 2.840(4); 3.067(4)

K ... O(2): 3.265(4); 2.746(4); 2.707(4)

K ... O(3): 3.067(4); 2.784(4); 2.791(3)

Abstände von der mittleren Ebene durch alle Atome:

C(1) 0.023 O(1) 0.138

C(2) –0.005 O(2) 0.132

C(3) –0.042 O(3) –0.161

S(1) –0.085

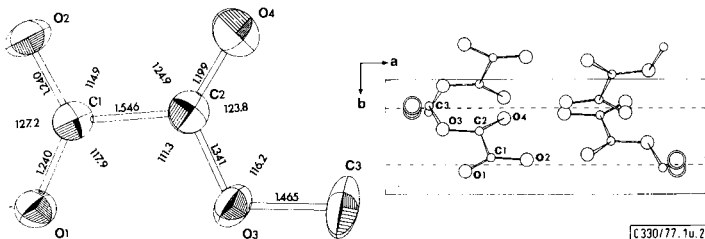


Abb. 1 (links). Konformation und Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) des Anions von **1**

Abb. 2 (rechts). Anordnung der Anionen innerhalb der Elementarzelle (Die Kaliumatome sind als Doppelkreise dargestellt)

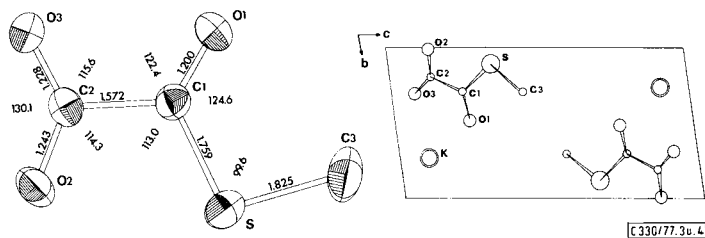


Abb. 3 (links). Konformation und Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) des Anions von **3**

Abb. 4 (rechts). Anordnung der Atome innerhalb der Elementarzelle (Die Kaliumatome sind als Doppelkreise dargestellt)

In der Elementarzelle ist das Anion **1** so angeordnet, daß die Molekülebene um ungefähr 45° gegen (010) geneigt ist. Damit stehen die 4 Anionen der Elementarzelle paarweise entweder angenähert parallel mit umgekehrter Dipolrichtung oder aber orthogonal zueinander. Kalium ist in der ersten Koordinationssphäre bis 3.0 \AA von nur 3 Sauerstoffatomen umgeben. Erstaunlich ist, daß außer zum Carboxylsauerstoffatom O(1) das Kaliumion vor allem zum Brückensauerstoffatom O(3) koordiniert und von C(3) nur 2.17 \AA entfernt ist.

Aus Symmetriegründen sind auch die Anionen von **3** innerhalb der Elementarzelle parallel zueinander angeordnet. Zwischen den negativ geladenen Carboxylgruppen befinden sich die Kaliumionen. Sie sind hier von 8 Sauerstoffatomen mit einem mittleren Abstand von 2.91 \AA umgeben.

Experimenteller Teil

Kalium-methyl-oxalat (**1**) wurde nach Literaturangaben dargestellt²²⁾.

Kalium-S-methyl-monothiooxalat (**3**): $1.0 \text{ g K}_2[\text{CO}_2 - \text{COS}]^{61}$ wird, in Methanol gelöst, mit der stöchiometrischen Menge CH_3I versetzt. Die Lösung dampft man im Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne ein und nimmt zur Abtrennung von KI mit Ethanol auf, woraus **3** in farblosen Blättchen auskristallisiert. Ausb. 0.63 g (81%).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{KO}_3\text{S}$ (158.2) Ber. C 22.8 H 1.9 K 24.7 S 20.2
Gef. C 22.7 H 1.9 K 24.4 S 20.9

An einem nadelförmigen Kristall von **1** (ungefähre Abmessungen $0.5 \times 0.15 \times 0.1 \text{ mm}$) wurden die Intensitäten von 984 Reflexen der Schichtebenen $h0l$ bis $h3l$ mittels eines Pailled-Zweiskreis-Diffraktometers (Mo- K_α , Graphitmonochromator) gemessen. Dabei wurde der Kristall um ± 1.0 bis $\pm 2.4^\circ$ mit der Geschwindigkeit $1^\circ/\text{min}$ geschwenkt und der Untergrund auf beiden Seiten $60 - 100 \text{ s}$ gemessen. Nach Mittelung über symmetriebezogene Reflexe verblieben 770 unabhängige Daten mit $I \geq 1.5 \sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Hilfe der Schweratommethode bestimmt. Der abschließende R -Wert beträgt 0.072 ($R' = 0.085$).

Zur Messung der Intensitäten von **3** (ungefähre Dimensionen des Einkristalls $0.4 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}$) stand ein Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer zur Verfügung. Von 1519 Meßdaten (Mo- K_α , θ -scan, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$) verwendeten wir 1033 unabhängige Reflexe mit $F_o \geq 3.92 \sigma(F_o)$ für die Bestimmung (nach der Schweratommethode) und Verfeinerung der Struktur. Der abschließende R -Wert beträgt 0.045 ($R_w = 0.051$). Die Wasserstoffatome konnten in beiden Strukturen nicht lokalisiert werden.

Die Berechnungen wurden mit dem Programmsystem XTL bzw. E-XTL der Firma Syntex und mit eigenen Programmen auf der Rechenanlage der Universität Münster durchgeführt.

Für die Messung der Daten von **3** danken wir Frau *B. Dartmann* von der Universität Bielefeld.

²²⁾ C. Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 127 (1891).