

## Verfeinerung der Kristallstruktur von (Ethylendiamin)zink(II)-benzohydroxamat-hydrat, $\text{ZnC}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_7$

Siegfried Göttlicher\* und Helmut Paulus

Institut für Physikalische Chemie,  
Fachgebiet Strukturforschung der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Petersenstr. 20, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 29. Juni 1981

---

### Refinement of the Crystal Structure of (Ethylenediamine)zinc(II) Benzohydroxamate Hydrate, $\text{ZnC}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_7$

The already known structure<sup>1)</sup> of the title compound has been refined and slightly corrected from new data.

---

Die von (Ethylendiamin)zink(II)-benzohydroxamat-hydrat früher mitgeteilten Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung beruhten auf Intensitätsmessungen der Röntgeninterferenzen auf einem Weissenberg-Zweikreisdiffraktometer<sup>1)</sup>.

Ein Ethylendiaminmolekül und zwei Benzohydroxamat-Ionen bilden mit dem  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion einen Chelatkomplex. Die Komplexmoleküle sind im Kristall über eine dritte Benzohydroxamsäure und ein Wassermolekül verknüpft.

In den drei Hydroxamsäuren ergaben sich zum Teil unterschiedliche Bindungslängen<sup>1)</sup>, wobei besonders auffällt, daß im Molekül II die N–C7-Bindung mit 122.8 pm zu kurz und die O–C7-Bindung mit 131.9 pm sehr lang ist. Diese beiden Bindungen liegen fast parallel zur *c*-Achse, um die der Kristall bei den Intensitätsmessungen gedreht wurde. Da in dieser Richtung nur sechs Schichten des reziproken Gitters vermessen werden konnten, muß hier mit besonders großen Fehlern gerechnet werden. Wir haben deshalb die Intensitätsmessungen auf einem Vierkreisdiffraktometer mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71$  pm) wiederholt und die Lage- und Schwingungsparameter der Atome durch LSQ-Ausgleichsrechnung verfeinert. Hierbei wurde ein *R*-Faktor von 0.05 erzielt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1–3 angegeben. Die Standardabweichungen der Lageparameter der Atome liegen bei etwa 0.0005. Daraus ergeben sich Fehler in den Bindungslängen von weniger als 1 pm und Fehler in den Winkeln von etwa 1°.

Kristallographische Daten: Raumgruppe  $P2_1/c$ , Gitterkonstanten  $a = 1580.6(2)$ ,  $b = 1719.8(4)$ ,  $c = 958.1(2)$  pm.  $\beta = 92.55(1)^\circ$ .

### Diskussion der Ergebnisse\*)

Die Atomabstände und Winkel in den drei Benzohydroxamsäure-Molekülen sind innerhalb der erzielten Genauigkeit gleich. Im Koordinations-Oktaeder um das Zinkatom sind die Bindungswinkel zu Atomen im gleichen Liganden deutlich kleiner als 90°, zu Atomen in verschiedenen Li-

---

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50072, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Lageparameter und Temperaturfaktoren der Atome einer asymmetrischen Einheit. Für die anisotropen Temperaturfaktoren gilt die Formel:  $\exp[\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2(\beta_{12}hk + \beta_{23}kl + \beta_{13}hl)]$ . Die angegebenen Werte sind mit  $10^{-4}$  zu multiplizieren. Die Koordinaten der Wasserstoffatome sind aus der Molekülgeometrie errechnet; ihre Temperaturfaktoren wurden zu  $1 \text{ \AA}^2$  angenommen

Zn	x/a	y/b	z/c	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	Wasserstoffatome in den Benzohydroxamsäuren			
	1114 (0)	1445 (0)	1259 (0)	28 (0)	26 (0)	54 (0)	0 (0)	5 (0)	1 (0)	x/a	y/b	z/c	
<b>Benzohydroxamsäuren</b>													
C11	3278 (2)	2867 (2)	418 (3)	30 (2)	39 (2)	62 (4)	-3 (1)	1 (1)	-10 (4)	HN1	2178 (18)	2471 (18)	3535 (31)
C21	3980 (2)	2627 (2)	1212 (4)	38 (2)	64 (2)	127 (4)	-8 (2)	-7 (2)	8 (3)	HC21	3944	2124	1881 berechnet
C31	4733 (3)	3037 (3)	1155 (5)	40 (2)	110 (4)	207 (8)	-14 (2)	-16 (5)	4 (5)	HC31	5289	2835	1741 "
C41	4779 (3)	3695 (3)	352 (5)	57 (3)	112 (4)	172 (9)	-48 (3)	16 (4)	-34 (5)	HC41	5365	4018	330 "
C51	4080 (3)	1060 (3)	4580 (4)	81 (3)	60 (3)	125 (6)	-34 (2)	22 (3)	-8 (4)	HC51	4112	537	3960 "
C61	3329 (2)	1475 (2)	4590 (3)	43 (2)	40 (2)	97 (5)	-13 (2)	9 (2)	-6 (3)	HC61	2786	1287	3953 "
C71	2499 (2)	2403 (2)	482 (3)	30 (2)	26 (2)	55 (4)	3 (1)	-3 (3)	-5 (2)	HN22	1697 (20)	41 (18)	3906 (32)
OC1	2287 (1)	2067 (1)	1596 (2)	38 (3)	39 (1)	44 (2)	-5 (1)	3 (1)	5 (1)	HC22	8161	3781	1097 berechnet
N11	2045 (2)	2699 (1)	4314 (3)	37 (2)	26 (2)	55 (3)	5 (1)	1 (2)	-6 (2)	HC32	7370	2553	1230 "
ON1	1329 (1)	3144 (1)	4266 (2)	36 (1)	27 (1)	62 (3)	6 (1)	-5 (1)	-5 (1)	HC42	6411	2327	3121 "
C12	7649 (2)	4252 (2)	2954 (3)	38 (2)	25 (2)	77 (4)	-1 (1)	-9 (2)	2 (2)	HC52	6213	3338	3884 "
C22	7742 (2)	3684 (2)	1940 (4)	50 (2)	42 (2)	134 (4)	0 (2)	-3 (3)	-7 (2)	HC62	7018	4562	4796 "
C32	7293 (2)	2996 (2)	2013 (5)	65 (2)	27 (2)	191 (5)	-2 (2)	-12 (3)	-26 (2)	HN33	255 (20)	4391 (19)	1745 (31)
C42	6754 (2)	2868 (2)	3072 (5)	49 (2)	35 (2)	224 (6)	-9 (2)	-35 (3)	11 (4)	HN33	1444 (20)	4181 (17)	3176 (32)
C52	6646 (2)	3432 (2)	4060 (4)	55 (3)	42 (2)	158 (7)	-14 (2)	1 (3)	13 (4)	HC23	2689	3832	3395 berechnet
C62	7100 (2)	4122 (2)	4009 (4)	55 (2)	33 (2)	101 (5)	10 (2)	1 (2)	1 (3)	HC33	4199	3860	4170 "
C72	1877 (2)	2 (2)	2017 (3)	38 (2)	30 (2)	68 (4)	-2 (2)	5 (2)	-5 (2)	HC43	5071	5011	3587 "
OC2	1737 (1)	369 (1)	908 (2)	63 (2)	35 (1)	53 (3)	12 (1)	7 (1)	6 (1)	HC53	5584	1109	2684 "
N22	1609 (2)	268 (2)	3207 (3)	46 (2)	28 (2)	73 (5)	4 (1)	-1 (1)	13 (1)	HC63	7078	1065	3473 "
ON2	1205 (1)	971 (1)	3255 (2)	52 (1)	27 (1)	68 (3)	-5 (1)	10 (2)	-5 (1)				
C13	2699 (2)	4949 (2)	2426 (3)	38 (2)	33 (2)	59 (5)	2 (2)	5 (2)	-1 (2)				
C23	3068 (2)	4332 (2)	3147 (4)	43 (2)	30 (2)	80 (6)	0 (1)	2 (2)	-5 (1)				
C33	3917 (2)	4350 (2)	3556 (4)	46 (2)	57 (3)	184 (7)	-5 (2)	-3 (3)	-2 (2)				
C43	4408 (2)	4993 (3)	3258 (4)	38 (2)	75 (3)	184 (6)	1 (2)	2 (3)	-1 (2)	H1N1	9747 (19)	662 (17)	1076 (32)
C53	5960 (3)	604 (3)	2456 (4)	50 (3)	56 (3)	186 (6)	14 (2)	15 (2)	-8 (3)	H2N2	9875 (20)	816 (18)	9762 (32)
C63	6804 (2)	584 (2)	2886 (4)	50 (3)	40 (2)	114 (5)	7 (2)	7 (2)	-12 (2)	H3N2	540 (19)	2590 (18)	2621 (32)
C73	8216 (2)	9983 (2)	3019 (3)	46 (2)	27 (2)	66 (5)	3 (2)	8 (2)	6 (2)	H4N2	415 (19)	2727 (17)	1295 (32)
OC3	8483 (1)	445 (1)	3933 (2)	56 (2)	38 (1)	95 (3)	-2 (1)	-8 (2)	-21 (2)	H1C1	9299	2008	9704 berechnet
N33	1274 (2)	4510 (2)	2633 (3)	35 (2)	40 (2)	86 (4)	5 (2)	-5 (2)	12 (3)	H2C2	8641	1410	688 "
ON3	402 (2)	4578 (1)	2452 (2)	37 (2)	45 (1)	81 (3)	6 (2)	-1 (1)	-5 (2)	H3C2	9384	1794	2836 "
<b>Ethylendiamin</b>													
N1	9889 (2)	1016 (2)	560 (3)	50 (2)	29 (2)	99 (4)	-6 (1)	6 (3)	-5 (2)	H4C2	9068	2638	1907 "
C1	358 (2)	2391 (2)	1896 (3)	43 (2)	31 (2)	66 (4)	1 (2)	-8 (2)	-4 (3)	Wasserstoffatome in Wasser			
N2	9270 (2)	1650 (2)	627 (4)	39 (2)	37 (2)	141 (5)	-2 (2)	-13 (3)	-6 (3)	x/a	y/b	z/c	
C2	9678 (2)	2136 (2)	1910 (4)	36 (2)	38 (2)	125 (6)	8 (1)	1 (2)	-4 (3)	H1	364 (19)	3979 (19)	-437 (33)
<b>Wasser</b>													
O(H <sub>2</sub> )	4 (2)	3948 (2)	55 (3)	42 (2)	28 (2)	79 (4)	4 (1)	9 (2)	7 (1)	H2	-40 (18)	4145 (19)	-242 (35)

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] am Zink

Bindungslängen	Zn-ON1	207.8 (2)	Zn-ON2	207.8 (2)	Zn-N1	215.2 (3)
	Zn-OC1	215.1 (2)	Zn-OC2	213.1 (2)	Zn-N2	212.4 (3)
<b>Bindungswinkel</b>						
<b>Atome im gleichen Liganden</b>						
Ethylendiamin	N1-Zn-N2	80.9 (1)	ON1-Zn-N1	90.7 (1)	ON2-Zn-OC1	91.1 (1)
Benzohydroxamsäure I	OC1-Zn-ON1	78.1 (1)	ON1-Zn-N2	96.9 (1)	OC2-Zn-N1	93.9 (1)
Benzohydroxamsäure II	OC2-Zn-ON2	77.9 (1)	OC1-Zn-N2	93.9 (1)	OC2-Zn-ON1	93.1 (1)
			ON2-Zn-N1	100.1 (1)	OC2-Zn-OC1	93.1 (1)
			ON2-Zn-N2	93.1 (1)		
<b>Gegenüberliegende Atome</b>						
	OC1-Zn-N1	167.1 (1)	ON2-Zn-ON1	166.3 (1)	OC2-Zn-N2	168.7 (1)

ganden größer als  $90^\circ$ . Die Abstände zu dem am Stickstoff gebundenen Sauerstoff Zn-ON1 (207.8 pm) und Zn-ON2 (207.8 pm) sind kleiner als die Abstände zu den Sauerstoffatomen der C-O-Gruppen Zn-OC1 (215.1 pm) und Zn-OC2 (213.1 pm). Eine Erklärung wäre die höhere

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in den Benzohydroxamsäure-Molekülen und im Ethylendiamin. Die Verdrillungswinkel zwischen den Benzolkernen und den Hydroxamatgruppen sind im Benzohydroxamsäure-Molekül I 37°, im Molekül II 25° und im Molekül III 21°

Benzohydroxamsäuren								
	I	II	III		I	II	III	
C1-C2	138.1 (5)	139.0 (5)	138.1 (5)	C7-N-O1	121.0 (3)	120.5 (3)	120.9 (3)	
C2-C3	138.7 (6)	138.4 (5)	138.0 (5)	C1-C7-O	122.3 (3)	121.7 (3)	121.5 (3)	
C3-C4	137.3 (8)	137.1 (6)	138.8 (6)	O-C7-N	120.4 (3)	120.3 (3)	122.1 (3)	
C4-C5	136.8 (7)	137.1 (6)	137.0 (6)	C1-C7-N	117.2 (3)	118.0 (3)	116.4 (3)	
C5-C6	138.6 (6)	138.8 (5)	137.9 (5)	C2-C1-C7	117.9 (3)	123.4 (3)	123.8 (3)	
C6-C1	138.6 (5)	138.0 (5)	138.6 (5)	C6-C1-C7	122.5 (3)	117.4 (3)	117.3 (3)	
C1-C7	147.0 (4)	148.5 (5)	149.1 (5)	C6-C1-C2	119.6 (3)	119.2 (3)	118.9 (3)	
C7-O	127.1 (4)	125.1 (4)	124.2 (4)	C3-C2-C1	119.8 (4)	119.7 (3)	120.5 (3)	
C7-N	131.2 (4)	131.8 (4)	132.2 (5)	C4-C3-C2	120.6 (4)	120.8 (4)	120.3 (4)	
N-O	137.5 (3)	136.9 (4)	138.7 (4)	C5-C4-C3	119.7 (5)	119.9 (4)	119.0 (4)	
				C5-C6-C1	119.7 (3)	120.5 (3)	120.3 (3)	
				C6-C5-C4	120.6 (4)	120.0 (4)	120.9 (4)	
Ethylendiamin								
C1-N1	146.8 (5)			C2-C1-N1	109.0 (3)			
C1-C2	151.0 (5)			C1-C2-N2	109.3 (3)			
C2-N2	146.0 (5)							

negative Ladung der an Stickstoff gebundenen Sauerstoffatome. Diese Atome liegen im Oktaeder gegenüber, während die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen benachbarte Plätze einnehmen.

Auch die beiden Stickstoffatome des Ethylendiamins sind unterschiedlich weit vom Zink entfernt; Zn - N1 (215.2 pm) und Zn - N2 (212.4 pm). Da an der Zn - N1-Bindung auch der größte Winkel (ON2 - Zn - N1 = 100.1°) liegt, könnten die Unterschiede auf die sterische Anordnung der Moleküle zurückzuführen sein. Ein Einfluß benachbarter Atome ist wegen der großen Entfernungen unwahrscheinlich.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Für die Rechnungen wurde das Programm SHELX 76 (Sheldrick 1976) verwendet.

<sup>1)</sup>S. Göttlicher und P. Ochsenreiter, Chem. Ber. 107, 391 (1974).