

N-*tert*-Butylpivalohydroxamsäure: *s*-*trans*-Konformation und H-Brückenbindungen im Kristall

Hans Günter Aurich^a, Hartmut Grigat^b, Werner Massa^{*a},
Klaus-Dieter Mogendorf^a und Gewalt Zinner^b

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^a,
Hans-Meerwein-Str., D-3550 Marburg, und

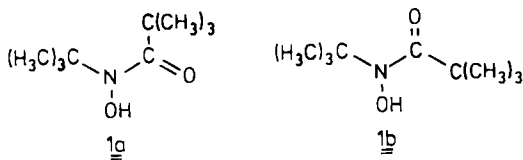
Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b,
Beethovenstr. 55, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 5. November 1985

N-*tert*-Butylpivalohydroxamic Acid: *s*-*trans*-Conformation and H-Bonding in the Crystal

It is shown by an X-ray crystal structure analysis that, in the crystal, the title compound has the *s*-*trans*-conformation and the molecules are linked by strong intermolecular H-bonds to linear chains.

Für *N*-*tert*-Butylpivalohydroxamsäure ist sowohl die *s*-*cis*- **1a** als auch die *s*-*trans*-Konformation **1b** denkbar. Im ersten Falle könnte eine Stabilisierung durch H-Brücken entweder intramolekular oder intermolekular unter Bildung von dimeren Assoziaten erfolgen. Bei *s*-*trans*-Konformation wäre intermolekulare H-Brückenbindung unter Ausbildung linearer Ketten möglich. Die aus sterischen Gründen wahrscheinlichere letztere Annahme¹⁾ konnte nun von uns durch eine Röntgenstrukturbestimmung bestätigt werden.



Die Darstellung des bisher nur schwer zugänglichen **1**¹⁾ gelang auf dem im Exp. Teil angegebenen Weg.

Klares Resultat der Strukturbestimmung, das auch nicht durch die gefundene Fehlordnung (s. Exp. Teil) berührt wird, ist das Vorliegen der *s*-*trans*-Konformation (Abb. 1). Obwohl das H-Atom der OH-Gruppe nicht lokalisiert werden konnte, kann aus dem kurzen intermolekularen Abstand $d(\text{O} \cdots \text{O})$ von 265,2 pm und dem günstigen Winkel C1/N–O–O' von 124° auf das Vorliegen starker H-Brückenbindungen geschlossen werden, die zur Ausbildung von linearen Ketten in Richtung der *c*-Achse führen.

Durch die Ausbildung dieser H-Brückenbindungen werden nun vermutlich auch die C–O- und N–O-Bindungen so stark aneinander angezogen, daß die gefundene Fehlordnung begünstigt ist und keine deutliche Streckung der Schwingungsellipsoide in Bindungsrichtung beobachtet wird. Die C–N-Bindungslänge weist mit 137,4 pm auf deutlichen partiellen Doppelbindungscharakter hin, wie es bei vergleichbaren Säureamiden gefunden wird.

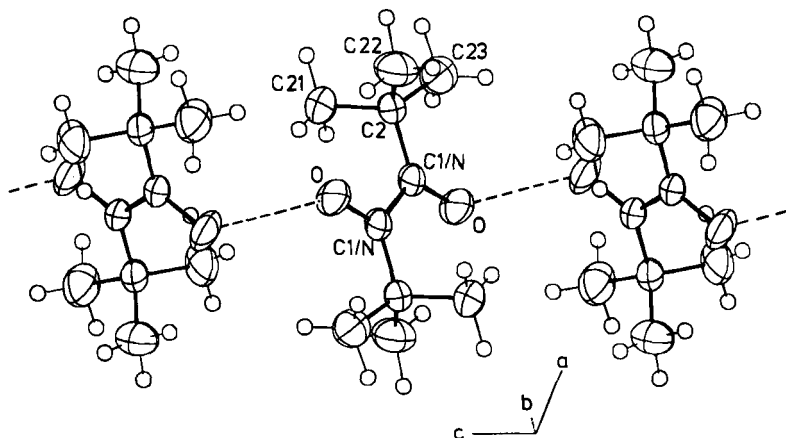


Abb. 1. ORTEP-Darstellung²⁾ dreier Moleküle von 1 im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die Richtung der vermuteten H-Brückenbindungen ist gestrichelt gezeichnet.

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren^{*)} für 1. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale (alle Werte sind mit 10^4 multipliziert). H-Atome sind nicht aufgenommen

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1/N	4790(2)	759(7)	10216(4)	407(25)	518(33)	305(22)	-99(23)	137(17)	-30(22)
O	5203(2)	1766(7)	11390(3)	573(22)	1196(37)	338(19)	-269(22)	45(16)	164(23)
C2	3963(3)	1563(9)	9309(4)	406(26)	765(43)	337(23)	-44(27)	160(21)	62(29)
C21	4018(4)	2664(14)	8006(6)	659(38)	1249(71)	461(31)	310(39)	241(26)	288(39)
C22	3334(3)	-206(13)	8912(7)	458(32)	962(65)	794(44)	-82(39)	210(29)	-11(38)
C23	3709(4)	3337(12)	10110(6)	674(38)	950(33)	561(33)	-63(38)	202(30)	231(39)

^{*)} Definiert nach $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$, in Einheiten von 10^{-20} m^2 .

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) in 1

C1/N-C1/N	137.4(7)	C1/N-C1/N-O	116.3(4)
C1/N-O	131.4(4)	C1/N-C1/N-C2	123.1(4)
C1/N-C2	149.6(5)	C1/N-C2-C21	108.8(4)
		C1/N-C2-C22	112.3(5)
C2-C21	154.6(7)	C1/N-C2-C23	108.4(4)
C2-C22	150.3(8)	C21-C2-C22	111.5(5)
C2-C23	154.0(7)	C21-C2-C23	106.5(5)
		C22-C2-C23	109.1(4)
O...O'	265.2(4)	C1/N-O-O'	124.1(4)

Experimenteller Teil

N-tert-Butylpivalohydroxamsäure (**1**): Unter Rühren und Eiskühlung trug man in 200 ml wasserfreies THF 40 mmol *N-tert-Butylhydroxylamin*-hydrochlorid und 80 mmol Triethylamin ein, ließ langsam 40 mmol Pivaloylchlorid in 30 ml THF zutropfen und rührte bei Raumtemp. 8 h nach. Anderentags saugte man scharf ab und isolierte nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. neben dem flüssigen *N-tert-Butyl-O-pivaloylhydroxylamin*¹⁾ 30% Festsubstanz, Schmp. (aus Chloroform/Petrolether) 144°C (Zers.) (Mettler FP 61, 3°/min ab 135°C) (Lit.¹⁾ 143°C). – IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3180 (OH), 1590 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.27 (s, (H₃C)₃C); 1.43 (s, (H₃C)₃CN); 5.05 (s, OH); ([D₆]Aceton): 1.21; 1.38; 8.05; ([D₆]DMSO): 1.19; 1.35; 6.87–9.15 (breit). – MS (70 eV, 40°C): m/z = 173 (11%, M⁺), 117 (54, M⁺ – Isobuten), 85 (59), 74 (74), 57 (100, *tert*-Butyl⁺).

C₉H₁₉NO₂ (173.2) Ber. C 62.39 H 11.05 N 8.09 Gef. C 62.39 H 11.25 N 8.05

Zur Erzeugung von Einkristallen wurde **1** bei Raumtemp. in Chloroform gelöst, dann wurde bis zur gerade beginnenden Trübung Petrolether (Sdp. 40–60°C) zugesetzt und langsam auf 0°C abgekühlt. Nach einer Woche hatten sich aus der unter Lichtausschluß aufbewahrten Lösung ausreichend große Kristalle ausgeschieden. Wie ein IR-spektroskopischer Vergleich zeigte, ist bei der Erzeugung der Einkristalle keine Veränderung der Substanz erfolgt.

Röntgenstrukturanalyse von 1 bei 296 K: Eine farblose Nadel, ca. 0.9 × 0.15 × 0.03 mm³, wurde auf einem Vier-Kreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) vermessen (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator). **1** kristallisiert monoklin, systematische Auslöschungen für hkl : $h+k \neq 2n$ und für $h0l$: $l \neq 2n$ führen auf die Raumgruppen C2/c oder Cc, von denen sich C2/c als richtig erwies. Die Gitterkonstanten wurden aufgrund der Beugungswinkel von 25 starken Reflexen mit hohem Θ verfeinert: $a = 1774(2)$, $b = 617.9(3)$, $c = 1034.4(10)$ pm, $\beta = 112.18(4)^\circ$; $Z = 4$, $d_c = 1.096$ gcm⁻³.

Die Intensitäten von insgesamt 1504 Reflexen ($\Theta: 2-24^\circ$, $\pm h$, $+k$, $\pm l$) wurden mit ω -Scans über (1.2 + 0.35 tg Θ)° – und jeweils 25% vor und nach einem Reflex zur Untergrundmessung – vermessen. Die variable Meßzeit betrug max. 45 s/Reflex. Nach der Mittelung symmetrieäquivalenter blieben 769 unabhängige Reflexe, von denen 604 beobachtete ($F_o > 3\sigma$) verwandt wurden. Die Auswertung erfolgte auf einer Sperry 1100/62-Anlage des HRZ Marburg im System STRUX³⁾, wobei die Lösung mit direkten Methoden (MULTAN 80⁴⁾) in der zentrosymmetrischen Raumgruppe gelang. Die Tatsache, daß nur vier Moleküle in der Elementarzelle vorliegen, impliziert, daß in dieser Raumgruppe das Molekül selbst auf einem Symmetrieelement liegt, hier besitzt es die Punktsymmetrie $\bar{1}(C_i)$. Dies bedeutet jedoch, daß es einer Lagefehlordnung unterworfen sein muß, d. h. daß eine statistische Verteilung zweier durch ein Symmetriezentrum auf der C–N-Achse ineinander überführbaren Orientierungen vorliegt. Alle Versuche, die Struktur ohne Annahme einer Fehlordnung in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe Cc zu beschreiben, führten nicht zum Erfolg. Zur Berücksichtigung der Fehlordnung, die im wesentlichen eine Überlagerung von C=O- und N–OH-Gruppe bedeutet, bei der Verfeinerung der Struktur (SHELX 76⁵⁾) wurde lediglich das C/N-Atom zur Hälfte mit den Atomformfaktoren von C bzw. N versehen. Alle anderen Atome überlagern sich mit ihresgleichen, und zwar offensichtlich mit so geringen Differenzen in den Lagen, daß sich dies nur in geringen Anomalitäten in den anisotropen Temperaturfaktoren und einer vom Datensatz her sonst nicht verständlichen Verschlechterung der R-Werte bemerkbar macht. Insbesondere gehorchen die *tert*-Butylgruppen anscheinend so gut einer zentrosymmetrischen Anordnung, daß sich sogar die H-Atomlagen einer Differenz-Fourier-Synthese entnehmen und – mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor – frei

zu einigermaßen sinnvollen Werten verfeinern ließen ($d(C-H)$ 81 bis 125 pm). Das H-Atom der OH-Gruppe konnte nicht lokalisiert werden, was nicht überrascht, da es als einziges Atom nicht der Pseudozentrosymmetrie gehorcht und somit durch die Fehlordnung auf zwei verschiedene je zu 50% statistisch besetzte Lagen verteilt wird.

Unter Verwendung von Gewichten $w = 4.3/\sigma^2(F_o)$ resultierten schließlich die Zuverlässigkeitsfaktoren $R_w = \Sigma \sqrt{w\Delta}/\Sigma \sqrt{w} |F_o| = 0.074$ und $R_g = (\Sigma w\Delta^2/\Sigma wF_o^2)^{1/2} = 0.067$ ($\Delta = \|F_o\| - |F_c|\|$). Die größte Parameterverschiebung im letzten Zyklus betrug das 0.09-fache der Standardabweichung. Die Restmaxima bzw. -minima einer abschließend gerechneten Differenz-Fourier-Synthese waren 0.37 bzw. 0.34 $e/\text{Å}^3$. Die resultierenden Atomp Parameter sind in Tab. 1 zusammengestellt⁶⁾, Bindungslängen und -winkel in Tab. 2.

CAS-Registry-Nummern

1: 51338-98-8 / *t*-BuNHOH · HCl: 57497-39-9 / *t*-BuCOCl: 3282-30-2

- ¹⁾ H. G. Aurich und J. Trösken, Chem. Ber. **106**, 3483 (1973).
- ²⁾ C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Report ORNL-3794, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- ³⁾ R. E. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg 1980.
- ⁴⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. P. Declercq und M. M. Woolfson, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, York (England) und Louvain (Belgien) 1980.
- ⁵⁾ G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- ⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51806, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[256/85]

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986 — Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Robert Temme, München.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grünewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List» of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.