

182. Ungewöhnliches Strukturmerkmal kristalliner Phthalsäure

von Otto Ermer

Abteilung für Chemie, Ruhr-Universität, Universitätsstr. 150, D-463 Bochum

Herrn Professor Dr. Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

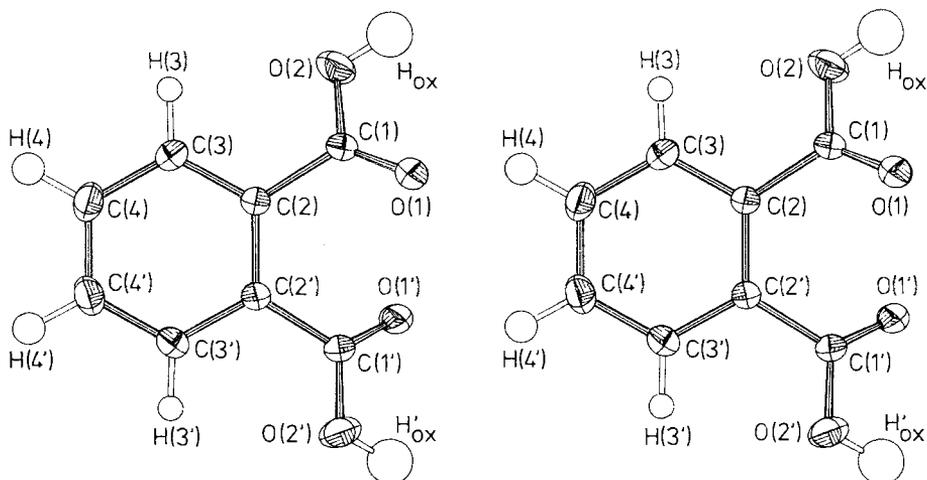
(6. VII. 81)

Unusual Structural Feature of Crystalline Phthalic Acid

Summary

In crystalline phthalic acid the strain resulting from repulsion between the carboxylic groups is only partially relieved by rotating these groups out of the plane of the benzene ring around the (HOO)C–C bonds. This is also achieved through a surprisingly large deviation of $20.3 (1)^\circ$ from planarity of the (HOO)C–C–C–C (OOH) torsion angle, as confirmed by an accurate redetermination of the crystal structure. This torsion angle may be smaller in the free molecule, *i.e.* packing forces appear at least partly responsible for its high value in the crystal.

Der Zweck dieser Abhandlung ist, auf eine bislang offenbar nicht erkannte bzw. nicht beachtete strukturelle Besonderheit kristalliner Phthalsäure hinzuweisen, die uns bei Konformationsvergleichen von Phthalsäurederivaten aufgefallen ist. Die elektronisch günstige Koplanarität beider Carboxylgruppen mit dem Benzolring lässt sich in Phthalsäure aus sterischen Gründen nicht spannungsfrei bewerkstelligen. Nach Aussage einer älteren, relativ groben Röntgenanalyse [1] liegt denn auch im Kristall eine nichtplanare Struktur mit (kristallographischer) molekularer C_2 -Symmetrie vor, in der beide Carboxylgruppen auf konrotatorische Weise um *ca.* 32° gegen den Benzolring verdrillt sind (Carbonyl-O-Atome nach innen gerichtet; *Figur*). Hierbei wird keine intramolekulare H-Brücke wie in der stereochemisch vergleichbaren Maleinsäure ausgebildet, die im Kristall praktisch planar ist [2]. Die (kurze) intramolekulare H-Brücke in den Maleinsäurekristallen wird durch die gegenüber Phthalsäure relativ leichtere Öffnung der [C–C=C]-Winkel auf Werte um 130° ermöglicht. Winkeldehnungen ähnlichen Umfangs sind am vergleichsweise starren Benzolring erst dann zu verkraften, wenn der damit verbundene energetische Nachteil durch eine besonders starke intramolekulare Wasserstoffbrücke wettgemacht werden kann. Solche Fälle liegen in einigen kristallinen sauren Phthalsäuresalzen mit grob planaren Hydrogenphthalat-Anionen vor, in denen die Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen gegenüber dem



Figur. Stereoskopische Molekelansicht (senkrecht zur besten Ebene durch die Benzolring-C-Atome) von Phthalsäure mit Schwingungstensoren und Atomnumerierung. Die Ellipsoide bzw. Kugeln umschliessen 50proz. atomare Aufenthaltswahrscheinlichkeiten.

Benzolring mässig disrotatorisch verdreht sind [3] (Verdrillungen geringer als in Phthalsäure).

Eine nähere Betrachtung der Kristallstruktur von Phthalsäure zeigt nun, dass die sich räumlich bedrängenden Carboxyl-O-Atome keineswegs nur durch Verdrehung der Carboxylgruppen um die C(1), C(2)- bzw. C(1'), C(2')-Bindung auf Distanz gehalten werden (Atomnumerierung willkürlich gemäss *Figur*), wie dies für aromatische *o*-Dicarbonsäuren üblicherweise diskutiert wird [4]. Eine überraschend grosse Rolle spielen hierfür auch bislang unbeachtete nichtplanare Deformationen des durch C(1), C(2), C(3), C(1'), C(2') und C(3') definierten Doppelbindungssystems, die sich am spektakulärsten in dem hohen Wert von *ca.* -20° für den [C(1)-C(2)-C(2')-C(1')]-Torsionswinkel ausdrücken und deren Analyse uns zu der vorliegenden Studie veranlasste. Wir haben die Kristallstruktur von Phthalsäure mit Hilfe zeitgemässer Methoden und eines umfangreicheren neuen Satzes von diffraktometrischen Röntgenintensitäten¹⁾ genauer nachbestimmt (Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit 1294 Reflexen; $R = 0,040$; kristallographische Ergebnisse in der *Tabelle* sowie in der *Figur* und in den *Schemata 1* und *2*) und für diesen Torsionswinkel den zuverlässigen Wert von $-20,3 (1)^\circ$ erhalten. Dieser Wert kommt durch eine energetisch günstige Kombination von $-12,3 (1)^\circ$ reiner Verdrehung (twisting; *Schema 3a*) um die C(2), C(2')-Bindung sowie $8,0 (1)^\circ$ antisymmetrischem out-of-plane (oop)-bending (*anti*-Pyramidalisierung; *Schemata 1c* und *3c*) an C(2) und C(2') zustande (*Schema 3d*). Der vergleichsweise grössere Anteil reiner Verdrehung steht im Einklang mit einer kleineren entsprechenden Deformationskonstanten in Benzol [9]. Symmetrisches 'oop-bending' (*syn*-

¹⁾ Die Intensitäten wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. C. Krüger, Mülheim, gemessen.

Tabelle. Kristallographische Ergebnisse der Kristallstruktur-Neubestimmung von Phthalsäure (Raumtemperatur)^{a)}

Formel	C ₈ H ₆ O ₄			Raumgruppe			C2/c		
Srnp.	231°C			Z			4		
a	5,0698 (4) Å			d _m und d _x			1,576 [1] bzw. 1,581 gcm ⁻³		
b	14,3178 (14) Å			λ			0,71069 Å (MoKα)		
c	9,6305 (5) Å			sin θ _{max} /λ			0,80 Å ⁻¹		
β	93,260 (4)°			N _{tot} und N _{ref}			1527 bzw. 1294		
V	697,81 Å ³			R			0,040		
	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	16957(16)	14890(5)	62446(8)	278(4)	225(3)	223(3)	6(2)	90(3)	-9(3)
C(2)	9445(15)	6239(5)	69901(8)	254(3)	192(3)	210(3)	6(2)	63(2)	3(2)
C(3)	19227(19)	-2265(6)	65315(9)	343(4)	237(4)	282(4)	-18(3)	106(3)	38(3)
C(4)	9854(20)	-10714(6)	70305(11)	435(5)	202(4)	339(4)	-25(3)	53(4)	43(3)
O(1)	1486(14)	21360(4)	60091(7)	394(4)	251(3)	373(4)	79(2)	180(3)	57(2)
O(2)	40809(14)	14624(5)	57749(9)	327(4)	372(4)	536(5)	153(3)	209(3)	34(3)
$f = f^o \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$									
	x	y	z	U _{iso}					
H(3)	3230(29)	-249(9)	5823(16)	140(32)					
H(4)	1674(30)	-1683(9)	6699(19)	236(39)					
H _{ox}	4275(40)	1998(11)	5199(24)	472(56)					

^{a)} Zellkonstanten und Reflexintensitäten auf Vierkreisdiffraktometer gemessen¹⁾ (N_{tot}, Gesamtzahl gemessener unabhängiger Reflexe); Raumgruppe zentrosymmetrisch angenommen; das Startmodell für die Verfeinerung wurde [1] entnommen; Minimisierung der Funktion $\sum w^2 (\Delta F)^2$ in den Verfeinerungen, mit $w(F_o) = 1/\sigma(F_o)$; schwere Atome anisotrop. H-Atome isotrop verfeinert mit N_{ref} Reflexen ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$); grösste Restelektronendichte nach Abschluss der Verfeinerung, 0,44 eÅ⁻³; grösste Restdichte, die nicht chemischen Bindungen oder einsamen Elektronenpaaren zuzuordnen ist, 0,20 eÅ⁻³; konventioneller R-Wert für die N_{ref} Reflexe; Röntgenstreu- kurven für die Schweratome von *Cromer & Waber* [5], für die H-Atome aus den International Tables for X-ray Crystallography [6]; Koordinaten der schweren Atome mit 10⁵, alle übrigen Grössen mit 10⁴ multipliziert; geschätzte Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalen; Atomnumerierung in der *Figur*; alle kristallographischen Rechnungen mit dem Programmsystem SHELX [7].

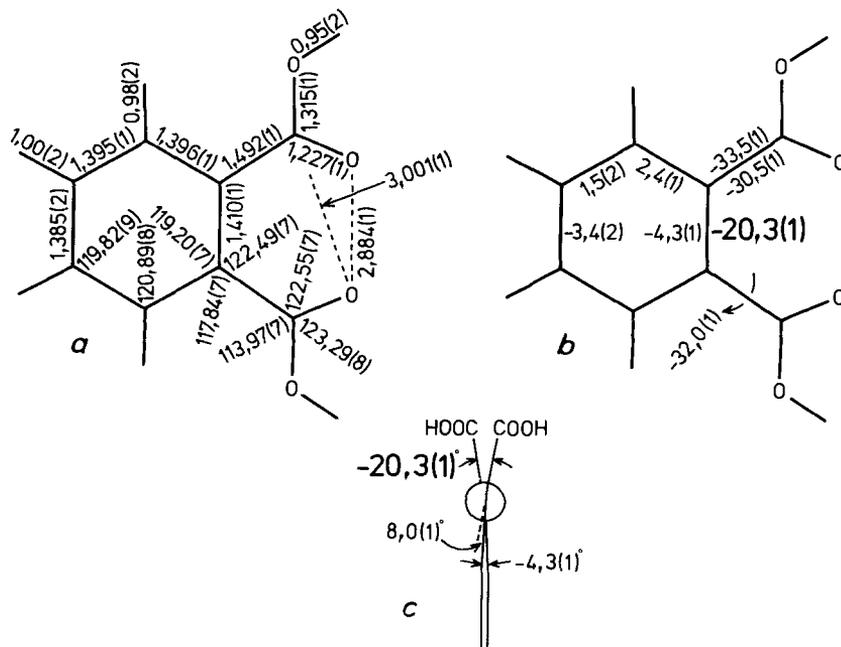
Pyramidalisierung; *Schema 3b*) liefert aus Symmetriegründen keinen Beitrag zu den nichtplanaren Deformationen an der Bindung C(2), C(2').

Die nichtplanare *trans*-Doppelbindung in der C₂-symmetrischen Kronenkonformation von *trans*-Cycloocten ist zum Unterschied von der nichtplanaren *cis*-Doppelbindung in Phthalsäure entsprechend einer Kombination von Verdrihlung und symmetrischem 'oop-bending' deformiert [10] [11], wiederum aus Symmetriegründen jetzt ohne Beteiligung von antisymmetrischem 'oop-bending' (*Schema 3.e*). Analoge Doppelbindungsformationen waren bereits früher für *trans*-Cyclodecen aufgrund von thermochemischen Überlegungen postuliert worden [12].

Nichtplanare Doppelbindungsdeformationen lassen sich generell in die Beiträge dreier Grundtypen, d.h. reine Verdrihlung ('twisting'), symmetrisches und antisymmetrisches 'oop-bending', zerlegen [13] (s. *Schema 3*). Als Geometrieparameter für diese drei Grundtypen wählen wir im vorliegenden Fall das arithmetische Mittel der Torsionswinkel C(1)-C(2)-C(2')-C(1') und C(3)-C(2)-C(2')-C(3') sowie Differenz und Summe der Abweichung der Diederwinkel C(1), C(2), C(2')/C(3), C(2), C(2') bzw. C(1').

C(2'), C(2)/C(3'), C(2'), C(2) von der Planarität. Für die drei Grundtypen nichtplanarer Doppelbindungsdeformationen (einschliesslich Planarität und Orthogonalität) sowie für deren mögliche Kombinationen lassen sich Symmetriebedingungen angeben, aus deren Vorliegen umgekehrt auf den Charakter einer bestimmten Doppelbindungsdeformation geschlossen werden kann. *Schema 3* enthält hierzu einige Angaben. Weitere Einzelheiten haben wir anderswo ausführlich beschrieben [11].

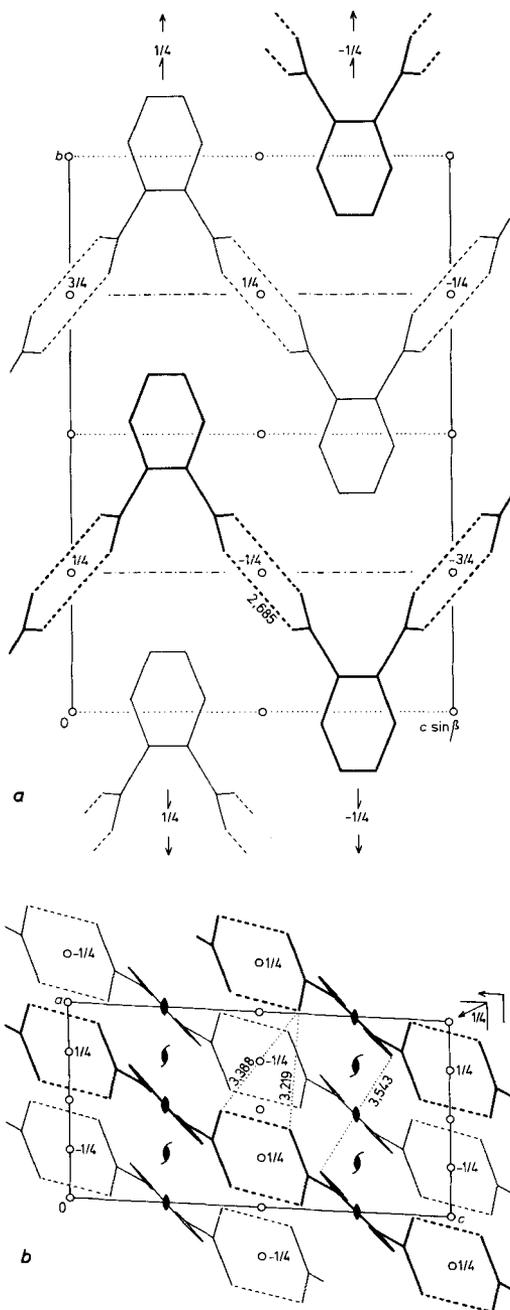
Schema 1. Beobachtete Kristall-Geometrieparameter von Phthalsäure^{a)}. a) Längen und Winkel (Å, Grad); b) Torsionswinkel (Grad); c) Newman-Projektion entlang C(2)–C(2') (Atomnumerierung in Fig. 1)



- ^{a)} Geschätzte Standardabweichungen (in Klammern) in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalen. Die anisotrope Temperaturbewegung der Kohlenstoffatome lässt sich gut mit Hilfe eines Starre-Körper-Modells [8] beschreiben: r.m.s. (ΔU) = 0,0005, r.m.s. ($\sigma(U)$) = 0,0003 Å². Die entsprechend korrigierten C,C-Bindungslängen sind um 0,002–0,004 Å länger als die hier wiedergegebenen unkorrigierten Abstände.

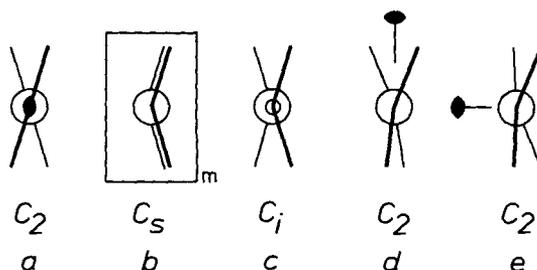
Die Carboxylgruppen in kristalliner Phthalsäure sind ebenfalls nicht völlig planar, sondern geringfügig (jedoch signifikant) so pyramidalisiert, dass sich eine [O(1)...O(1')]–Abstandsvergrößerung ergibt. Die durch O(1), C(1), C(2) sowie O(2), C(1), C(2) definierten Ebenen weichen hierbei um 5,4(1)° von der Koplanarität ab. Das Kohlenstoffgerüst des Benzolrings ist relativ schwach nichtplanar verzerrt, wie die Torsionswinkel von *Schema 1(b)* zeigen.

Bei der Suche nach den Ursachen für den stark von 0° abweichenden [C(1)–C(2)–C(2')–C(1')]–Torsionswinkel in kristalliner Phthalsäure stellt sich die Frage nach zwischenmolekularen Kristallpackungseinflüssen. Die alleinige Verantwortlichkeit intramolekularer Effekte ist schon angesichts der weitgehend normalen beobachteten Bindungswinkel im Bereich der Carboxylgruppen (*Schema 1, a*)

Schema 2. Kristallstruktur von Phthalsäure^{a)}

- a) Ansicht entlang der (negativen) kristallographischen a -Achse. b) Ansicht entlang der b -Achse.
 a) Einige für die Diskussion wichtige zwischenmolekulare Atomabstände (Å) sind eingetragen.

Schema 3. Möglichkeiten nichtplanarer Doppelbindungsdeformationen (schematische Newman-Projektionen entlang der Doppelbindung)^{a)}



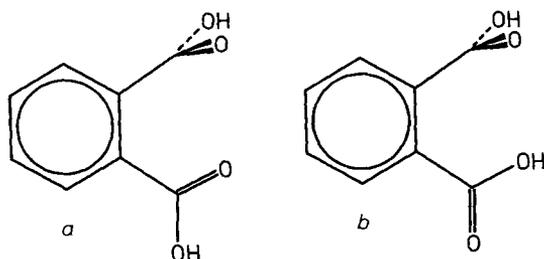
a) Verdrillung ('twisting'); b) symmetrisches 'out-of-plane(oop)-bending'; c) antisymmetrisches 'oop-bending'; d) Kombination von Verdrillung und antisymmetrischem 'oop-bending'; e) Kombination von Verdrillung und symmetrischem 'oop-bending'.

^{a)} Angabe der für die einzelnen Deformationstypen erforderlichen Symmetrien (bezogen auf den Doppelbindungsmittelpunkt).

zu bezweifeln, die keinen Schluss auf besonders starke Abstossungen zwischen ihnen zulassen. Dass intermolekulare Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind, wird auch durch einen Vergleich mit den Kristallstrukturen von 1,2,4-Benzoltricarbonsäure (Trimellitsäure; grobe Strukturanalyse ohne Berücksichtigung einer Überstruktur) [14a], 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure (Pyromellitsäure)-Dihydrat [14b] und 1,2,3-Benzoltricarbonsäure (Hemimellitsäure)-Dihydrat [4] [15] nahegelegt. Die Orientierung der *o*-ständigen Carboxylgruppen entspricht in den Kristallen dieser Säuren zum Unterschied von kristalliner Phthalsäure eher einer Anordnung wie in *Schema 4a* dargestellt (eine Carboxylgruppe koplanar, die andere orthogonal zum Benzolring). Die [(HOOC)C-C-C-C(OOH)]-Torsionswinkel liegen in den drei kristallinen Vergleichsverbindungen zwischen lediglich 2 und 9°. Die bekannten älteren Kristallstrukturdaten von Benzolhexacarbonsäure (Mellitsäure) lassen sich für einen sinnvollen Vergleich nicht verwerten, da für das den Röntgenintensitäten grob angepasste Strukturmodell ein planares Kohlenstoffgerüst zugrunde gelegt wurde [16]. In den Kristallen der von uns untersuchten Phthalsäure-halbestere eines Tetracyclododecanols [17] sowie von 2-*exo*-Norbornanol [11] [18] ermittelten wir analoge Torsionswinkel von 12,1 (9) bzw. 6,2 (3)°. Im übrigen ist uns kein *o*-disubstituiertes Benzolderivat bekannt (einschliesslich des sterisch stark gehinderten 1,2,4,5-Tetra-*t*-butylbenzols [19]), das um eine Benzolring-C, C-Bindung einen derart stark von der Planarität abweichenden Torsionswinkel besitzt, wie er in kristalliner Phthalsäure vorliegt²⁾.

²⁾ Die Phthalsäurekonformationen von *Schema 4* sowie der C_2 -symmetrischen Kristallkonformation verwandte Formen sind über einen Weg vermutlich schwach gehinderter Pseudorotation verknüpft, entlang dem sich disrotatorische, zahnrad-artig gekoppelte Carboxyldrehungen um C(1)-C(2) bzw. C(1')-C(2') abspielen. Es sei dahingestellt, welcher Art eines stationären Punkts der molekularen Potentialfläche - (flaches) Minimum oder (flacher) Übergangszustand - die Phthalsäurekonformationen der hier diskutierten Typen für das gasförmige Molekül entsprechen.

Schema 4. Mögliche alternative Konformationen von Phthalsäure mit näherungsweise spiegelsymmetrischem Schweratomgerüst. Beide Formen dürften sich energetisch nicht stark unterscheiden. Das Vorliegen von *a* ähnlichen relativen Carboxylorientierungen in den kristallinen Dihydraten von 1,2,3-Benzoltricarbonsäure und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure dürfte jedoch auf einem energetischen Vorteil dieser Form beruhen.



Die Kristallpackung von Phthalsäure ist gekennzeichnet durch unendliche Zickzack-Ketten (*Schema 2a*) von Phthalsäuremolekülen, die in üblicher Weise durch H-Brücken zwischen den Carboxylgruppen zusammengehalten werden [1]. Die Beeinflussung des $[C(1)-C(2)-C(2')-C(1')]$ -Torsionswinkels durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen kann qualitativ folgendermassen erklärt werden (vgl. das Packungsdiagramm von *Schema 2b*): Die Annäherung zweier im Sinne einer Translation senkrecht zur kristallographischen *b*-Achse und zur Kettenachse benachbarten Dicarbonsäureketten wird durch (O...O)-Abstossungen zwischen den Ketten begrenzt. Da die Carboxylgruppen gegenüber dem Benzolring verdrillt sind, können sich die (parallelen) Benzolringe zweier solcher Ketten nicht optimal nähern. Durch Tordierung der Benzolringe um die zweizählige Achse (in *Schema 2b* im Uhrzeigersinn) bei im wesentlichen festgehaltenen Positionen der Carboxylgruppen-Atome werden günstige kürzere intermolekulare Abstände zwischen den Benzolringen erreicht unter ungünstiger Vergrösserung der $[C(1)-C(2)-C(2')-C(1')]$ -Torsionswinkel. Dies kann jedoch umso mehr in Kauf genommen werden, als mit der beschriebenen Molekel-Tordierung zusätzlich eine günstige Verringerung der Carboxylverdrillungen bezüglich des Benzolrings einhergeht.

Zur sicheren Klärung der Faktoren, die für die ungewöhnlich grossen nichtplanaren Deformationen im Kohlenstoffgerüst von kristalliner Phthalsäure verantwortlich sind, bedarf es weiterer experimenteller Untersuchungen. Wir bearbeiten gegenwärtig die Kristallstrukturen einiger weiterer aromatischer *o*-Dicarbonsäuren, darunter 2,3-Naphthalindicarbonsäure, um zusätzliche Aufschlüsse über Packungseffekte zu erhalten. Falls unser obiger Interpretationsversuch zutrifft, ist von 2,3-Naphthalindicarbonsäure mit ihrem grösseren aromatischen System (und dementsprechend stärker anziehenden Kräften zwischen den Naphthalin-Einheiten) zu erwarten, dass sie im Kristall einen noch grösseren $[(HOO)C-C-C-C(OOH)]$ -Torsionswinkel aufweist als kristalline Phthalsäure. Theoretische Rechnungen sowohl für kristalline als auch gasförmige Phthalsäure wären zum Studium der Packungseinflüsse ebenfalls von Interesse. Experimentelle Strukturbestimmungen von gasförmiger Phthalsäure dürften angesichts ihrer geringen Flüchtigkeit schwierig sein.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Nowacki & H. Jaggi*, *Z. Kristallogr.* **109**, 272 (1957).
- [2] *M. N. G. James & G. J. B. Williams*, *Acta Crystallogr.* **B30**, 1249 (1974).
- [3] *M. B. Cingi, C. Guastini, A. Musatti & M. Nardelli*, *Acta Crystallogr.* **B25**, 1833 (1969); *W. Gonschorek & H. Küppers*, *ibid.* **B31**, 1068 (1975) (siehe jedoch *H. Bartl & H. Küppers*, *ibid.* **A31**, S174 (1975)); *G. Adiwidjaja & H. Küppers*, *ibid.* **B34**, 2003 (1978); *H. Küppers*, *ibid.* **B34**, 3763 (1978). Siehe auch: *S. Hechtfisher, W. Steigemann & W. Hoppe*, *Acta Crystallogr.* **B26**, 1713 (1970); *J. P. Glusker, W. Orehowsky, C. A. Casciato & H. L. Carrell*, *ibid.* **B28**, 419 (1972); *A. Kvik, T. F. Koetzle, R. Thomas & F. Takusagawa*, *J. Chem. Physics* **60**, 3866 (1974).
- [4] *F. Mo & E. Adman*, *Acta Crystallogr.* **B31**, 192 (1975).
- [5] *D. T. Cromer & J. T. Waber*, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
- [6] International Tables for X-ray Crystallography, Band III, 1968, S. 202.
- [7] *G. M. Sheldrick*, unveröffentlicht.
- [8] *V. Schomaker & K. N. Trueblood*, *Acta Crystallogr.* **B24**, 63 (1968).
- [9] Vgl. *H.-B. Bürgi & E. Shefler*, *Tetrahedron* **31**, 2976 (1975).
- [10] *O. Ermer*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **13**, 604 (1974).
- [11] *O. Ermer*. «Aspekte von Kraftfeldrechnungen», Wolfgang Baur Verlag, München 1981.
- [12] *J. D. Dunitz*, 'Perspectives in Structural Chemistry', Herausgeber J. D. Dunitz & J. A. Ibers, Band 2, Wiley, New York 1968, S. 1.
- [13] *G. Herzberg*, 'Molecular Spectra and Molecular Structure', Band 2. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton 1945, S. 107 und 183.
- [14] a) *F. Takusagawa, K. Hirotsu & A. Shimada*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2960 (1973); b) *ibidem*, *ibid.* **44**, 1274 (1971).
- [15] *J. M. Fornies-Marquina, C. Courseille, B. Busetta & M. Hospital*, *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 47 (1972); *F. Takusagawa & A. Shimada*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2998 (1973).
- [16] *S. F. Darlow*, *Acta Crystallogr.* **14**, 159 (1961).
- [17] *O. Ermer*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **16**, 798 (1977).
- [18] *O. Ermer & N. Beier*, unveröffentlicht.
- [19] *C. H. Stam*, *Acta Crystallogr.* **B28**, 2715 (1972).