

Hans Jörg Lindner

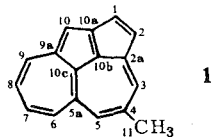
## Kristall- und Molekülstruktur von 4-Methyl-pentaleno[6.6a.1.2-def]heptalen \*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 21. Dezember 1968)

Die Struktur des 4-Methyl-pentaleno[6.6a.1.2-def]heptalens (**1**) wurde nach der symbolischen Additionsmethode bestimmt und durch Fourier-Synthesen und LSQ-Rechnungen verfeinert. Die Verbindung kristallisiert in Nadeln der Raumgruppe  $P2_1$  mit den Gitterkonstanten  $a = 8.04 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.67 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.94 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.9^\circ$ . Abweichend von den Vorhersagen quantenchemischer Rechnungen besteht das Molekül aus einem weitgehend dem Azulen entsprechenden und einem deutlich olefinischen Teil.

Im Rahmen der Arbeiten über polycyclisch konjugierte, nichtbenzoide  $\pi$ -Elektronensysteme wurde das 4-Methyl-pentaleno[6.6a.1.2-def]heptalen (**1**) von Hafner, Fleischer und Fritz<sup>1)</sup> hergestellt und dessen chemische Eigenschaften beschrieben.



Um Aufschlüsse über den Bindungszustand dieses Systems mit  $4n \pi$ -Elektronen ( $n = 4$ ) zu erhalten und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen überprüfen zu können, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **1** durchgeführt.

**1** kristallisiert in schwarzen, monoklinen Nadeln mit den Gitterkonstanten  $a = 8.04 \pm 0.015 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.67 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.94 \pm 0.015 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.9 \pm 0.1^\circ$ . Wie auch von Robertson<sup>2)</sup> festgestellt, ist die Raumgruppe  $P2_1$ . In der Elementarzelle liegen zwei Moleküle. Die Dichte wurde zu  $1.27 \text{ g/cm}^3$  bestimmt, die röntgenographische Dichte beträgt  $1.278 \text{ g/cm}^3$ .

Zur Intensitätsmessung diente eine etwa 1 mm lange prismatische Nadel mit Kantenlängen von 0.5 mm. Die Intensitäten von 984 symmetrieunabhängigen Reflexen der Schichten  $h0l$  bis  $h4l$  wurden mit einem automatischen, lochstreifengesteuerten Weissenberg-Diffraktometer mit monochromatisierter  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung gemessen und aus den Intensitäten die Beträge der Strukturformfaktoren berechnet. Die Intensitäten der Reflexe 020 und 040 wurden aus Präzessionsaufnahmen geschätzt.

\*) Kurzmittel.: Angew. Chem. 80, 795 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 816 (1968).

1) K. Hafner, R. Fleischer und K. Fritz, Angew. Chem. 77, 42 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 69 (1965).

2) M. J. Robertson, Privatmittel., 1964.

**Bestimmung und Verfeinerung der Struktur**

Die Phasenbestimmung der Strukturfaktoren erfolgte mit Hilfe der symbolischen Additionsmethode für nichtzentrosymmetrische Strukturen nach *Karle* und *Karle*<sup>3)</sup>.

Die statistische Auswertung der *E*-Werte lieferte folgende Mittelwerte:

$$\langle E \rangle = 0.829, \quad \langle E^2 \rangle = 0.950 \quad \langle E^2 - 1 \rangle = 0.820$$

Die Struktur ist demnach azentrisch.

Die Fixierung des Nullpunktes erfolgte durch die Festlegung der Phasen folgender Reflexe:

$$\begin{matrix} 5 & 0 & 4 & 0 \\ 1 & 0 & 6 & 0 \\ 1 & 1 & \bar{3} & 0 \end{matrix}$$

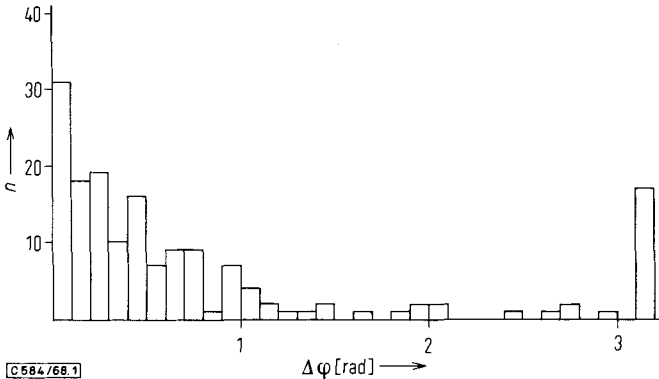
Nach Einführung der symbolischen Phase

$$1 \ 2 \ \bar{5} \quad a$$

konnten die Phasen von 79 Reflexen mit *E*-Werten > 1.5 nach der Formel

$$\varphi_h = \langle \varphi_k + \varphi_{h-k} \rangle$$

bestimmt werden, wobei sich  $a = \pm \pi/2$  ergab. Die Phase *a* wurde  $\pi/2$  gesetzt und damit eine enantiomorphe Form ausgewählt. Die Phasenbestimmung wurde auf die Reflexe mit *E* > 1.2 erweitert. Insgesamt waren danach 167 Phasen bestimmt, deren Abweichungen von den mit dem endgültigen Parametersatz errechneten Phasen in Abbild. 1 dargestellt sind.

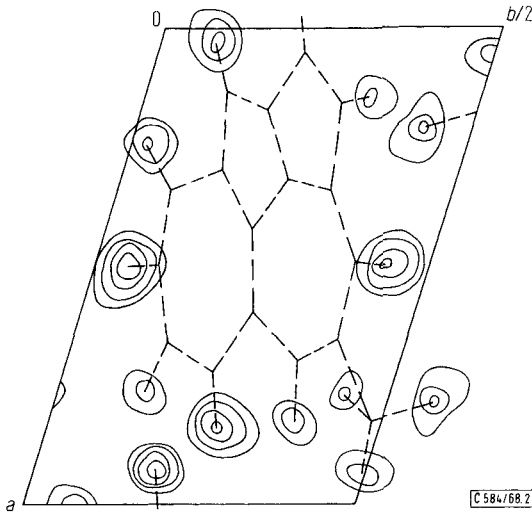


Abbild. 1. Fehlerhäufigkeit bei den durch symbolische Addition bestimmten Phasen

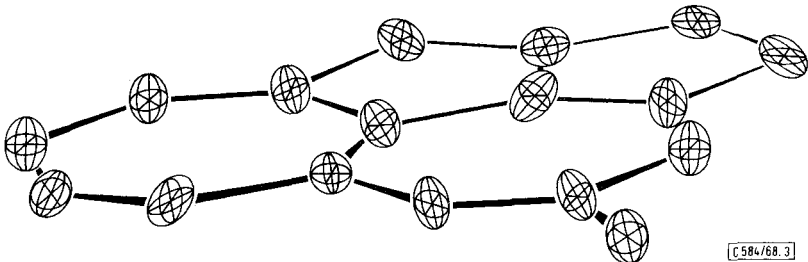
Die mit den gewonnenen Phasen berechnete *E*-Wert-Fourier-Synthese besaß in  $1/2, 1/4, 1/4$  ein Symmetriezentrum, da alle bestimmten Phasen reell oder rein imaginär waren. Dieses Symmetriezentrum fiel mit dem des Heptalengerüsts des Moleküls zusammen und bewirkte eine zentrosymmetrische Ergänzung des Moleküls. Das Pentalengerüst erschien sowohl bei den Atomen C(9a), C(10c), C(10b) und C(2a) als auch bei C(5), C(5a), C(6) und C(7) mit dem Heptalensystem verknüpft, die Methylgruppe bei C(4) und C(9). Die richtige Lage des Pentalenteils und der Methylgruppe wurde durch Fourier-Synthesen ermittelt.

<sup>3)</sup> *J. Karle* und *I. L. Karle*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 849 (1966); *I. L. Karle* und *J. Karle*, ebenda **21**, 860 (1966).

Das so aufgestellte Modell, das zu einem  $R$ -Faktor von 0.37 führte, wurde durch Fourier-Synthesen und LSQ-Rechnungen<sup>4)</sup> mit isotropen Temperaturfaktoren bis zu einem  $R$ -Faktor von 0.096 verfeinert. In der Differenz-Fourier-Synthese konnten die Wasserstoffatome lokalisiert werden. Mit anisotropen Temperaturfaktoren und Gewichten, die nach *Paulus* und *Scheringer*<sup>5)</sup> aus den mittleren Meßfehlern berechnet worden waren, konnte durch LSQ-Rechnungen der  $R$ -Faktor auf 0.041 ungewogen und 0.047 gewogen verbessert werden. Die Ortsparameter der Wasserstoffatome wurden verfeinert, hierbei erhielten die Wasserstoffatome die Temperaturfaktoren der zugehörigen Kohlenstoffatome. Es wurden die in den Internationalen Tabellen<sup>6)</sup> angegebenen Atomformfaktoren verwendet.



Abbild. 2. Differenz-Fourier-Synthese mit Wasserstofflagen



Abbild. 3. Kohlenstoffgerüst des 4-Methyl-pentaleno[6.6a.1.2-def]heptalens (I) mit Schwingungsellipsoiden

4) *W. R. Busing, K. O. Martin* und *H. A. Levy*, Orfls, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM-305, 1962.

5) *H. Paulus* und *C. Scheringer*, unveröffentlicht.

6) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, S. 202, Kynoch Press, Birmingham 1962.

Tab. 1. Atomparameter im 4-Methyl-pentaleno[6.6a.1.2-*def*]heptalen (I). Die Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben

Atom	x	y	z	Beta 11	Beta 22	Beta 33	Beta 12	Beta 13	Beta 23
C(1)	0.0487 (4)	-0.0350 (8)	0.2198 (3)	0.0143 (5)	0.0258 (15)	0.0094 (3)	-0.0052 (7)	0.0049 (3)	-0.0029 (5)
C(2)	0.1650 (4)	-0.1646 (8)	0.2997 (3)	0.0176 (6)	0.0234 (13)	0.0103 (3)	-0.0061 (7)	0.0059 (4)	-0.0012 (5)
C(2A)	0.3409 (4)	-0.0899 (9)	0.3204 (3)	0.0159 (5)	0.0159 (13)	0.0071 (3)	-0.0027 (7)	0.0047 (3)	-0.0012 (5)
C(3)	0.4941 (4)	-0.1659 (8)	0.3927 (3)	0.0185 (6)	0.0166 (13)	0.0075 (3)	0.0001 (7)	0.0048 (3)	0.0012 (4)
C(4)	0.6611 (4)	-0.0756 (9)	0.4041 (3)	0.0151 (5)	0.0204 (13)	0.0063 (2)	0.0037 (7)	0.0027 (3)	0.0004 (5)
C(5)	0.7016 (4)	0.0945 (8)	0.3494 (3)	0.0122 (4)	0.0213 (12)	0.0064 (2)	0.0003 (7)	0.0024 (3)	-0.0003 (5)
C(5A)	0.6054 (3)	0.2476 (8)	0.2636 (3)	0.0114 (4)	0.0149 (12)	0.0056 (2)	-0.0000 (6)	0.0025 (3)	-0.0008 (4)
C(6)	0.7088 (4)	0.3983 (8)	0.2278 (3)	0.0131 (6)	0.0206 (14)	0.0084 (3)	-0.0046 (6)	0.0025 (3)	-0.0009 (5)
C(7)	0.6620 (4)	0.5669 (8)	0.1529 (3)	0.0182 (6)	0.0202 (15)	0.0093 (3)	-0.0057 (8)	0.0043 (3)	-0.0003 (6)
C(8)	0.4961 (4)	0.6467 (9)	0.0886 (3)	0.0211 (7)	0.0181 (14)	0.0084 (3)	-0.0015 (7)	0.0044 (4)	0.0009 (5)
C(9)	0.3358 (4)	0.5659 (9)	0.0818 (3)	0.0181 (5)	0.0166 (13)	0.0072 (3)	0.0029 (7)	0.0031 (3)	0.0007 (5)
C(9A)	0.2976 (3)	0.3867 (8)	0.1345 (3)	0.0131 (5)	0.0169 (12)	0.0061 (2)	0.0015 (6)	0.0025 (3)	0.0004 (4)
C(10)	0.1299 (4)	0.3102 (9)	0.1185 (3)	0.0116 (4)	0.0234 (13)	0.0077 (3)	0.0015 (6)	0.0017 (3)	0.0001 (5)
C(10A)	0.1444 (4)	0.1282 (8)	0.1862 (3)	0.0115 (4)	0.0230 (13)	0.0069 (3)	-0.0028 (6)	0.0028 (3)	-0.0018 (5)
C(10B)	0.3210 (3)	0.0904 (9)	0.2465 (3)	0.0118 (4)	0.0141 (11)	0.0067 (2)	-0.0010 (6)	0.0031 (3)	-0.0004 (4)
C(10C)	0.4229 (3)	0.2416 (8)	0.2186 (3)	0.0127 (4)	0.0173 (13)	0.0050 (2)	-0.0008 (6)	0.0028 (2)	-0.0010 (4)
C(11)	0.8131 (4)	-0.1932 (8)	0.4901 (3)	0.0194 (6)	0.0267 (16)	0.0100 (3)	0.0055 (8)	0.0015 (4)	0.0045 (6)
H(1)	-0.079 (4)	-0.062 (6)	0.184 (3)						
H(2)	0.141 (4)	-0.287 (6)	0.341 (3)						
H(3)	0.506 (4)	-0.302 (5)	0.441 (3)						
H(5)	0.832 (4)	0.105 (6)	0.367 (3)						
H(6)	0.839 (4)	0.366 (5)	0.262 (3)						
H(7)	0.762 (4)	0.644 (4)	0.137 (3)						
H(8)	0.502 (4)	0.785 (5)	0.044 (3)						
H(9)	0.238 (4)	0.651 (4)	0.032 (3)						
H(10)	0.025 (4)	0.396 (5)	0.065 (3)						
H(11A)	0.931 (4)	-0.142 (6)	0.497 (3)						
H(11B)	0.794 (4)	-0.341 (5)	0.467 (3)						
H(11C)	0.804 (4)	-0.200 (6)	0.575 (3)						



Tab. 3. Bindungswinkel im 4-Methyl-pentaleno[6.6a.1.2-def]heptalen (1) in Grad

C(2) -C(1) -C(10A)	108.7 (0.3)	C(7) -C(8) -C(9)	127.5 (0.5)
C(2) -C(1) -H(1)	129.2 (1.8)	C(7) -C(8) -H(8)	113.4 (1.7)
C(10A) -C(1) -H(1)	122.0 (1.8)	C(9) -C(8) -H(8)	119.0 (1.7)
C(1) -C(2) -C(2A)	109.4 (0.4)	C(8) -C(9) -C(9A)	128.7 (0.4)
C(1) -C(2) -H(2)	128.9 (1.7)	C(8) -C(9) -H(9)	112.5 (2.0)
C(2A) -C(2) -H(2)	121.7 (1.7)	C(9A) -C(9) -H(9)	118.8 (1.9)
C(2) -C(2A) -C(3)	129.9 (0.5)	C(9) -C(9A) -C(10)	125.2 (0.4)
C(2) -C(2A) -C(10B)	104.8 (0.3)	C(9) -C(9A) -C(10C)	127.9 (0.3)
C(3) -C(2A) -C(10B)	125.3 (0.4)	C(10) -C(9A) -C(10C)	106.9 (0.4)
C(2A) -C(3) -C(4)	124.1 (0.5)	C(9A) -C(10) -C(10A)	108.5 (0.3)
C(2A) -C(3) -H(3)	123.8 (1.5)	C(9A) -C(10) -H(10)	117.4 (1.8)
C(4) -C(3) -H(3)	112.0 (1.5)	C(10A) -C(10) -H(10)	134.0 (1.8)
C(3) -C(4) -C(5)	130.0 (0.4)	C(10) -C(10A) -C(10B)	108.6 (0.3)
C(3) -C(4) -C(11)	113.5 (0.4)	C(10) -C(10A) -C(1)	144.7 (0.3)
C(5) -C(4) -C(11)	116.5 (0.4)	C(10B) -C(10A) -C(1)	106.6 (0.3)
C(14) -C(5) -C(5A)	136.0 (0.3)	C(2A) -C(10B) -C(10C)	139.3 (0.3)
C(4) -C(5) -H(5)	110.0 (2.0)	C(2A) -C(10B) -C(10A)	110.4 (0.3)
C(5A) -C(5) -H(5)	113.7 (2.0)	C(10A) -C(10B) -C(10C)	110.3 (0.3)
C(5) -C(5A) -C(6)	115.4 (0.3)	C(5A) -C(10C) -C(10B)	124.5 (0.4)
C(5) -C(5A) -C(10C)	120.9 (0.4)	C(9A) -C(10C) -C(10B)	105.6 (0.3)
C(6) -C(5A) -C(10C)	123.7 (0.4)	C(5A) -C(10C) -C(9A)	129.9 (0.4)
C(5A) -C(6) -C(7)	131.1 (0.3)	C(4) -C(11) -H(11A)	116.6 (2.1)
C(5A) -C(6) -H(6)	111.4 (1.9)	C(4) -C(11) -H(11B)	108.0 (1.7)
C(7) -C(6) -H(6)	117.5 (1.9)	C(4) -C(11) -H(11C)	110.7 (2.1)
C(6) -C(7) -C(8)	131.0 (0.4)	H(11A) -C(11) -H(11B)	115.0 (3.1)
C(6) -C(7) -H(7)	115.1 (1.8)	H(11A) -C(11) -H(11C)	116.8 (2.8)
C(8) -C(7) -H(7)	113.9 (1.8)	H(11B) -C(11) -H(11C)	98.4 (3.1)

Tab. 4. Ebenengleichung

Ebenengleichung im Kristallraum:

$$-2.46x + 3.49y + 9.29z = 1.84$$

Abweichungen der Atomlagen von der Ebene in Å:

C(1)	0.034	H(1)	0.14
C(2)	0.031	H(2)	0.02
C(2A)	0.012		
C(3)	-0.018	H(3)	0.04
C(4)	-0.028		
C(5)	-0.014	H(5)	0.11
C(5A)	0.012		
C(6)	0.073	H(6)	0.18
C(7)	0.065	H(7)	0.19
C(8)	-0.024	H(8)	-0.04
C(9)	-0.074	H(9)	-0.15
C(10)	-0.029	H(10)	-0.09
C(10A)	0.013		
C(10B)	0.019		
C(10C)	0.002		
C(11)	-0.042	H(11A)	0.01
		H(11B)	0.64
		H(11C)	-0.83

Die aus Tab. 5 ersichtlichen kleinsten intermolekularen Abstände im Kristall entsprechen den van der Waalsschen Abständen. Die Entfernung zwischen den Molekülebenen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  und  $x$ ,  $y + 1$ ,  $z$  beträgt 3.48 Å.

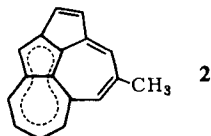
Tab. 5. Kleinste intermolekulare Abstände in Å. Symop = Symmetrieeoperation, die Molekül 1 in Molekül 2 überführt

Atom 1	Atom 2	Abstand (Å)	Symop
C(9)	C(2A)	3.466	$x, y + 1, z$
C(8)	C(3)	3.557	$x, y + 1, z$
H(11C)	C(10B)	2.81	$\bar{x} + 1, y - 1/2, \bar{z} + 1$
H(11C)	C(10A)	2.77	
C(8)	H(8)	2.82	$\bar{x} + 1, y - 1/2, \bar{z}$
C(9)	H(8)	2.86	
H(9)	H(10)	2.64	$\bar{x}, y + 1/2, \bar{z}$
H(1)	H(7)	2.32	$x, y - 1, z$

SCF-Rechnungen für das Pentaleno[6.6a.1.2-*def*]heptalen wurden von Müller-Westerhoff<sup>7)</sup> mit der in Abbild. 4b) angegebenen Geometrie mit Bindungslängen von 1.40 Å ohne  $\beta$ -Variation durchgeführt. Aus den erhaltenen Bindungsordnungen wurden nach Ali und Coulson<sup>8)</sup> die Bindungslängen berechnet und in Abbild. 4 mit den gefundenen verglichen. Die Bindungslängen im Azulen aus der Untersuchung der Azulen-dipropionsäure-(1.3) von Ammon und Sundaralingam<sup>9)</sup> sind ebenfalls aufgeführt. Die quantenchemische Rechnung sagt eine im ganzen Molekül etwa gleichgroße Alternanz der Bindungslängen voraus, während die Röntgenstrukturanalyse für die Ringe A und C stark an die Verhältnisse im Azulen angenäherte Bindungslängen ergab und in den restlichen Molekülteilen bedeutend größere Alternanzen aufzeigte. Die Übereinstimmung der Ringe A und C mit dem Azulen läßt sich weiter durch einen Vergleich mit den Resultaten der von Hanson<sup>10)</sup> am Azulensym-Trinitrobenzol-Komplex durchgeführten Röntgenstrukturanalyse zeigen. Der Rest des Moleküls besitzt die Merkmale eines konjugierten olefinischen Systems mit mittleren Bindungslängen von 1.447 und 1.367 Å.

Die Rechnung gibt die Anordnung der auftretenden Alternanz in den Bindungslängen richtig wieder. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungslängen mit einem Mittelwert von 1.02 Å sind, wie bei der Röntgenstrukturanalyse üblich, zu klein bestimmt.

Die Röntgenstrukturanalyse des 4-Methyl-pentaleno[6.6a.1.2-*def*]heptalens gibt Hinweise dafür, daß das Molekül Bereiche verschiedener  $\pi$ -Elektronenzustände besitzt und aus einem weitgehend aromatischen Azulensystem mit einem angegliederten olefinischen Teil besteht. Das Molekül läßt sich demnach annähernd durch Formel 2 beschreiben.



<sup>7)</sup> U. Müller-Westerhoff, unveröffentlicht. J. E. Bloor und B. R. Gilson, Closed Shell SCF-LCAO-MO-Program, QCPE 71.2.

<sup>8)</sup> M. Asgar Ali und C. A. Coulson, Molecular Physics 4, 65 (1961).

<sup>9)</sup> H. L. Ammon und M. Sundaralingam, J. Amer. chem. Soc. 88, 4794 (1966).

<sup>10)</sup> A. W. Hanson, Acta crystallogr. [Copenhagen] 19, 19 (1965).

Die gefundene Struktur führt damit zu einem Ergebnis, das von dem durch die quantenchemischen Berechnungen von *Müller-Westerhoff* gewonnenen Bild des  $\pi$ -Elektronensystems abweicht. Ob diese Diskrepanz bei Rechnungen unter Berücksichtigung der Methylgruppe und mit  $\beta$ -Variation bestehen bleibt, wird noch untersucht.

Die experimentellen Arbeiten wurden im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Lehrstuhl für Strukturforschung, die Rechnungen an der IBM 7040 der Technischen Hochschule Darmstadt und der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. *K. Hafner* danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. *E. Wölfel* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ihre Unterstützung.

[584/68]

---