

Hans Burzlaff, Klaus Hartke und Reinhild Salamon

Die Kristall- und Molekülstruktur des 6,6-Äthylendimercapto-fulvens

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg und dem Institut für Pharmazcutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

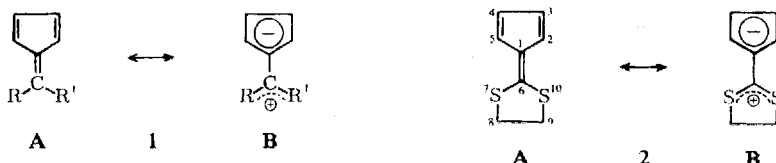
(Eingegangen am 8. August 1969)

6,6-Äthylendimercapto-fulven (**2**) kristallisiert in der Raumgruppe Pc mit den Gitterkonstanten $a_0 = 5.807 \text{ \AA}$, $b_0 = 6.658 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.394 \text{ \AA}$ und $\beta = 115.2^\circ$. Die Struktur wurde aus der Patterson-Funktion mit anschließender Superposition ermittelt. Das Ergebnis der Bestimmung wird mit den bekannten Strukturen von 6,6-Dimethyl-fulven und Cyclopentadien verglichen.

Crystal and Molecule Structure of 6,6-(Ethylenedithio)fulvene

6,6-(Ethylenedithio)fulvene crystallizes in the space group Pc , the lattice constants being $a_0 = 5.807 \text{ \AA}$, $b_0 = 6.658 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.394 \text{ \AA}$, and $\beta = 115.2^\circ$. The structure has been elucidated by the Patterson interpretation and superposition method. The results are compared with literature data of 6,6-dimethylfulvene and cyclopentadiene.

Das gekreuzt konjugierte Bindungssystem der Fulvene ist Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen gewesen¹⁾. Mit quantenmechanischen Näherungsverfahren wurden u. a. π -Bindungsordnungen und π -Elektronendichten errechnet und daraus Bindungslängen und Dipolmomente abgeleitet. Alle neueren Arbeiten kommen dabei übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß sich die klassischen Fulvene (**1**, $R-R'=H$, Alkyl oder Aryl) durch eine typische Alternanz von Einfach- und Doppelbindungen auszeichnen und daher hinreichend von der Grenzform **1A** beschrieben werden. Der Anteil dipolarer Grenzstrukturen (z. B. **1B**) am Grundzustand dürfte sehr gering sein.



Diese Rechnungen werden von den wenigen bekannten experimentellen Daten bestätigt. Sie betreffen hauptsächlich das 6,6-Dimethyl-fulven, dessen Struktur sowohl im kristallinen Zustand mit Röntgenstrahlen²⁾ als auch in der Gasphase durch Elektronenbeugung³⁾ untersucht wurde.

¹⁾ Sammelreferat: P. Yates, Fulvenes, in „Advances in Alicyclic Chemistry“, Bd. 2, S. 168, Academic Press, New York und London 1968.

Für die im Laufe der letzten Jahre bekannt gewordenen heterosubstituierten Fulvene⁴⁾ (**1**, $R = R' =$ Alkoxy, Alkylmercapto oder Dialkylamino) stehen u.W. weder theoretische Berechnungen noch experimentelle Strukturuntersuchungen zur Verfügung. Die im Bereich von 3.5 bis 5.5 D liegenden Dipolmomente lassen hier einen höheren Anteil der dipolaren Grenzform **1B** am Grundzustand erwarten. Nachdem in einer orientierenden Voruntersuchung die kristallographischen Daten⁵⁾ einiger Vertreter der heterodisubstituierten Fulvene geklärt wurden, soll im folgenden über die Röntgenstrukturanalyse des 6.6-Äthylendimercapto-fulvens (**2**)^{6,7)} berichtet werden.

Strukturbestimmung

Zunächst wurde versucht, die Struktur nach der Schweratommethode zu ermitteln; wegen spezieller Koordinatenbeziehungen ergaben sich jedoch Schwierigkeiten.

In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle, also vier Schwefelatome. Auf Grund der Auslöschungen — (0k0)-Reflexe wurden in allen Ordnungen, (h0l)-Reflexe nur mit $l = 2n$ beobachtet — sind die Raumgruppen Pc und P2/c möglich. In der Raumgruppe Pc verteilen sich die vier Schwefelatome auf zwei unabhängige Besetzungen der allgemeinen Punktlage, so daß in der Patterson-Funktion Nicht-Harker-Maxima auftreten müssen. In der Raumgruppe P2/c wird die allgemeine Punktlage nur einmal besetzt, alle Schwefel-Schwefel-Maxima sind Harker-Maxima. Zwei Besetzungen der allgemeinen Lage von Pc können jedoch die Symmetrie von P2/c vortäuschen, wenn sich die y-Koordinaten gar nicht oder nur geringfügig unterscheiden.

Die Patterson-Funktion läßt in diesem Fall die Deutung aller Schwefel-Schwefel-Maxima als Harker-Maxima zu, die Schwefelatome allein besitzen also angenähert die Symmetrie der zentrosymmetrischen Obergruppe P2/c. Es ist daher unmöglich, durch Anwendung der Schweratommethode Aussagen über den vielleicht nicht zentrosymmetrischen Rest der Struktur zu gewinnen. Es wurde daher eine Superposition auf das $2r_f$ -Maximum der pseudozentrosymmetrischen Teilstruktur durchgeführt und die verbleibenden Maxima zu zentrosymmetrischen Paaren zusammengefaßt. Von jeder der beiden dann möglichen Lagen wurde diejenige ausgewählt, die einen verknüpfenden Abstand im Molekül lieferte. Das so entstandene Molekül stimmte mit den chemischen Vorstellungen überein.

²⁾ N. Norman und B. Post, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 503 (1961).

³⁾ J. F. Chiang und S. H. Bauer, 157th ACS National Meeting, Abstract of Papers, Minneapolis/USA, April 1969, Phys. 13.

⁴⁾ a) K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K. H. Vöpel, Angew. Chem. **75**, 35 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 123 (1963);
b) K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. **678**, 39 (1964); c) K. Hartke und G. Salamon, Chem. Ber. **103**, 133, 147 (1970), und hier zitierte frühere Arbeiten.

⁵⁾ H. Burzlaff, R. Salamon, K. Hartke und G. Salamon, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 25**, 990 (1969).

⁶⁾ R. Gomper und E. Kutter, Chem. Ber. **98**, 2825 (1965); K. Hartke, E. Schmidt, M. Castillo und J. Bartulin, Chem. Ber. **99**, 3269 (1966).

⁷⁾ Aus Gründen der Zweckmäßigkeit weicht die Numerierung im 1.3-Dithiolan-Ring von den IUPAC-Regeln ab.

Strukturverfeinerung

Die so gefundene Struktur wurde in mehreren Iterationen nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Für die Rechnungen wurde eine Algolversion des Least-Squares-Programm nach *Busing, Levy und Martin* verwendet, die an die Anlage CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg angepaßt wurde. Bei diesen Rechnungen waren unbeobachtete Reflexe mit 0.5 $F^2(\text{min})$ eingesetzt. Bis zu einem R -Wert von 0.10 (ungewichtet) bzw. 0.14 (gewichtet) wurde mit isotropen Temperaturfaktoren gerechnet. Durch die Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren konnten als R -Werte 0.078 bzw. 0.093 erreicht werden. Die endgültigen Daten der Kristallstruktur sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Die Auswertung dieser Daten ist in den Abbild. 1 und 2 wiedergegeben.

Tab. 1. Daten der Kristallstruktur des 6.6-Äthylendimercapto-fulvens (2)

a) Raumgruppe und Gitterkonstanten

$a_0 = 5.807 \text{ \AA}$	$\beta = 115.2^\circ$	Pc
$b_0 = 6.658 \text{ \AA}$		
$c_0 = 11.394 \text{ \AA}$	$V = 397 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$

b) Koordinaten und Temperaturfaktoren

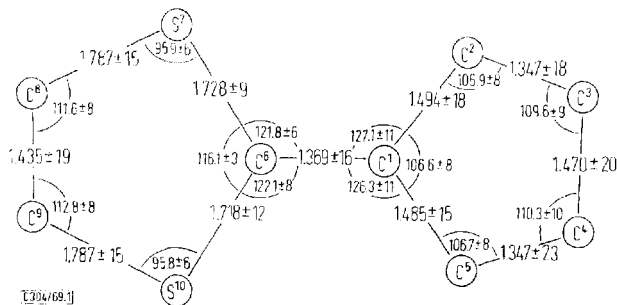
Atom	x	y	z	β_{ik}	
C ¹	0.3922 ± 20	0.0243 ± 31	-0.0004 ± 25	0.0040 ± 14	
	0.3361 ± 17		0.0237 ± 24	0.0015 ± 13	
	0.2930 ± 9			0.0078 ± 9	
C ²	0.1558 ± 24	0.0451 ± 48	0.0082 ± 27	0.0082 ± 19	
	0.4493 ± 18		0.0241 ± 26	0.0010 ± 15	
	0.2716 ± 11			0.0097 ± 10	
C ³	0.2221 ± 25	0.0463 ± 56	0.0085 ± 29	0.0080 ± 25	
	0.5956 ± 21		0.0260 ± 29	0.0004 ± 16	
	0.3613 ± 13			0.0127 ± 17	
C ⁴	0.4978 ± 30	0.0632 ± 56	0.0013 ± 32	0.0127 ± 22	
	0.5904 ± 20		0.0247 ± 27	-0.0014 ± 16	
	0.4395 ± 14			0.0122 ± 13	
C ⁵	0.6024 ± 26	0.0434 ± 56	0.0033 ± 27	0.0070 ± 21	
	0.4376 ± 22		0.0283 ± 30	-0.0017 ± 15	
	0.4012 ± 12			0.0097 ± 11	
C ⁶	0.4122 ± 20	0.0363 ± 40	-0.0007 ± 24	0.0078 ± 16	
	0.1681 ± 16		0.0189 ± 23	0.0002 ± 11	
	0.2287 ± 9			0.0070 ± 9	
S ⁷	0.1500 ± 0	0.0360 ± 11	-0.0022 ± 7	0.0069 ± 5	
	0.0580 ± 5		0.0275 ± 7	-0.0036 ± 4	
	0.1083 ± 0			0.0110 ± 3	
C ⁸	0.3239 ± 30	0.0348 ± 48	0.0082 ± 35	0.0009 ± 25	
	0.8845 ± 23		0.0394 ± 39	-0.0141 ± 23	
	0.0569 ± 17			0.0199 ± 21	
C ⁹	0.5705 ± 28	0.0629 ± 60	0.0026 ± 37	0.0094 ± 27	
	0.8444 ± 22		0.0290 ± 34	-0.0101 ± 21	
	0.1576 ± 14			0.0166 ± 17	
S ¹⁰	0.6985 ± 7	0.0345 ± 11	0.0029 ± 7	0.0051 ± 5	
	0.0534 ± 5		0.0277 ± 7	-0.0032 ± 4	
	0.2635 ± 3			0.0116 ± 3	

Weiter wurde versucht, nach der Verfeinerung mit Hilfe einer Fourier-Synthese die Wasserstoffatome zu lokalisieren. Obwohl an den Stellen, an denen Wasserstoffatome aus räumlichen Gründen erwartet werden konnten, höhere Maxima als die höchste

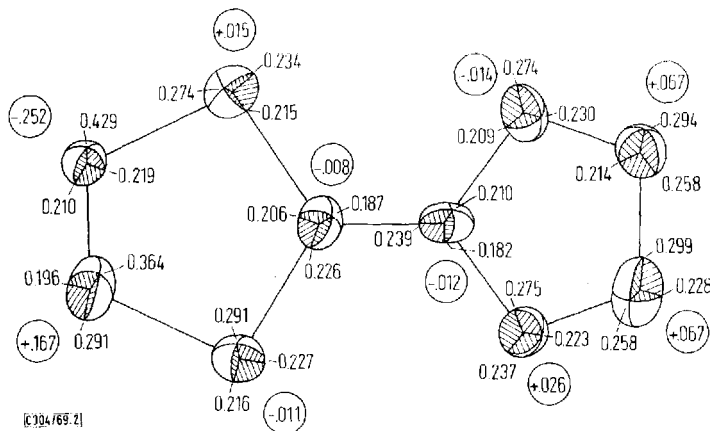
Stelle des Untergrundes zu beobachten waren, ließen sich diese Wasserstofflagen in einem Least-Squares-Prozeß nicht verfeinern, es entstanden an den Kohlenstoffatomen des Dithiolanringes wenig sinnvolle H—C—H-Bindungswinkel. Die Wasserstoffatome blieben daher in der Abschlußrechnung unberücksichtigt.

Strukturbeschreibung

Die Ebene des einzelnen Moleküls steht in der Elementarzelle senkrecht auf der yz-Ebene. Durch die Gleitspiegelebene c entsteht dann in dieser Ebene ein Parkettmuster, dessen Laufrichtung die y-Achse ist. Bei der Stapelung solcher Parkettebenen in Richtung der x-Achse erfolgt eine Versetzung der Ebenen gegeneinander, so daß zwischen x- und z-Achse ein Winkel von 115.2° gebildet wird.



Abbild. 1. Winkel und Abstände im 6.6-Äthylendimercapto-fulven (2). (Die Fehler der Abstände sind mit 0.001, die der Winkel mit 0.1 zu multiplizieren)



Abbild. 2. Schwingungsellipsoide im 6.6-Äthylendimercapto-fulven. Die Zahlen in den Kreisen geben die Lageabweichung der Atome senkrecht zur Zeichenebene in Å an; die Zahlen neben den Ellipsoiden sind die Längen der Halbachsen in Å

Aus den Abbild. 1 und 2 können die wichtigsten Strukturparameter des Moleküls entnommen werden. Erwartungsgemäß liegen die Atome C¹ bis C⁶ des Fulvensystems sowie S⁷ und S¹⁰, von geringfügigen Abweichungen abgesehen, in einer Ebene. C⁸ und C⁹ haben ihre Gleichgewichtslage merklich oberhalb oder unterhalb dieser Ebene,

da auf diese Weise die sterische Spannung im Dithiolan-Ring herabgesetzt wird. Die Hauptschwingungsrichtung der thermischen Bewegung liegt senkrecht zur Molekülebene, wie aus Abbild. 2 zu ersehen ist. Besonders auffallend ist der charakteristische Wechsel von Doppel- und Einfachbindungen im Fulventeil, wie er in den angegebenen Bindungslängen zum Ausdruck kommt. Zum besseren Vergleich sind die bereits erwähnten Meßdaten des 6,6-Dimethyl-fulvens^{2,3)}, des 6,6-Äthylendimercapto-fulvens (**2**) und des Cyclopentadiens⁸⁾ in Tab. 2 gegenübergestellt. Dabei wurden für **2** chemisch gleichwertige, aber kristallographisch ungleiche Größen gemittelt.

Die für **2** gemessenen Bindungslängen im carbocyclischen 5-Ring stimmen besonders gut mit den entsprechenden, durch Elektronenbeugung ermittelten Daten des Dimethylfulvens überein. Auch das Cyclopentadien weist für C²—C³ und C³—C⁴ praktisch dieselben Abstände auf, während seine C¹—C²-Bindung erwartungsgemäß um etwa 0.03–0.04 Å länger ist⁹⁾, da hier eine Csp³—Csp²-Einfachbindung vorliegt, im Gegensatz zu den Fulvenen. Lediglich der C¹—C⁶-Abstand ist bei **2** um etwa 0.02 Å größer als beim Dimethylfulven und deutet im Vergleich zu diesem auf eine geringfügige Abnahme des Doppelbindungscharakters hin. Die in Tab. 2 aufgeführten Winkel bedürfen keines näheren Kommentars.

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel im 6,6-Dimethyl-fulven^{2,3)}, 6,6-Äthylendimercapto-fulven (**2**) und Cyclopentadien⁸⁾

Bindung bzw. Winkel	6,6-Dimethyl-fulven		6,6-Äthylendimercapto-fulven (2)	Cyclopentadien
	Röntgenstruktur-analyse	Elektronenbeugung	Röntgenstruktur-analyse	Elektronenbeugung
C ¹ —C ²	1.439 Å ± 0.010	1.476 Å ± 0.008	1.490 Å ± 0.012	1.509 Å ± 0.002
C ² —C ³	1.346 Å ± 0.010	1.340 Å ± 0.006	1.347 Å ± 0.015	1.342 Å ± 0.003
C ³ —C ⁴	1.435 Å ± 0.016	1.462 Å ± 0.009	1.470 Å ± 0.020	1.469 Å ± 0.002
C ¹ —C ⁶	1.343 Å ± 0.011	1.347 Å ± 0.010	1.369 Å ± 0.016	—
C ⁶ —S ⁷	—	—	1.723 Å ± 0.008	—
C ⁸ —S ⁷	—	—	1.787 Å ± 0.012	—
C ⁵ —C ¹ —C ²	106.2° ± 0.6	—	106.6° ± 0.8	102.8° ± 0.15
C ¹ —C ² —C ³	107.9° ± 0.5	—	106.8° ± 0.5	109.3° ± 0.17
C ² —C ³ —C ⁴	108.9° ± 0.6	109.9° ± 1.2	109.9° ± 0.7	109.4° ± 0.17
H ₃ C—C ⁶ —CH ₃	114.0° ± 0.6	116° ± 2	—	—
S ⁷ —C ⁶ —S ¹⁰	—	—	116.1° ± 0.3	—

Für den 1,3-Dithiolanring des Fulvens **2** bietet sich ein Vergleich mit dem Bi-[1,3-dithiolanyl-(2,2')] an, dessen Röntgenstrukturanalyse vor Jahren publiziert wurde¹⁰⁾. Wegen der dort erreichten geringen Genauigkeit kann jedoch auf eine Diskussion verzichtet werden. Der C⁸—S⁷-Abstand entspricht der Summe der Kovalenzradien und sollte nach Pauling¹¹⁾ für Csp³—S = 1.81 Å betragen. Für eine Csp²—S-Bindung steht weniger Vergleichsmaterial zur Verfügung. Geht man von der Annahme aus, daß eine Csp²—S-Bindung um maximal 0.07 Å kürzer ist als eine Csp³—S-Bindung

⁸⁾ L. H. Scharpen und V. W. Laurie, J. chem. Physics 43, 2765 (1965).

⁹⁾ H. A. Bent in „The Chemistry of Organic Sulfur Compounds“, S. 2, Pergamon Press, Oxford 1966.

¹⁰⁾ L. B. Brahde, Acta chem. scand. 8, 1145 (1954).

¹¹⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 213–214, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

— ein solcher Zahlenwert wurde bei C—Halogen gemessen¹²⁾ — dann sollte der Abstand C⁶—S⁷ mindestens 1.74 Å betragen. Die beobachtete, geringfügige Verkürzung um etwa 0.02 Å ließe sich aus der Grenzstruktur **2B** verstehen. Derselbe Wert für Csp²—S wurde kürzlich am 2.6-Dimethyl-4-[3-cyan-cyclopentadienyliden]-thiopyran, C₁₃H₁₁NS, gemessen¹³⁾.

Die vorliegenden Meßdaten führen zu der überraschenden Aussage, daß auch beim 6.6-Äthylendimercapto-fulven (**2**), einem typischen Vertreter der heterosubstituierten Fulvene, die Struktur eines gekreuzt konjugierten Olefins vorliegt.

Trotz seines um 2.3 D höheren Dipolmomentes unterscheidet es sich bezüglich Bindungslängen und Bindungswinkel im carbocyclischen 5-Ring innerhalb der Meßgenauigkeit nicht von dem klassischen 6.6-Dimethyl-fulven. Selbst mit Cyclopentadien besteht im Rahmen des Vergleichbaren weitgehende Übereinstimmung. Lediglich die semicyclische C¹—C⁶-Doppelbindung ist geringfügig gegenüber dem Dimethylfulven verlängert und läßt das höhere Dipolmoment verständlich werden. Aber auch für **2** gilt, daß die Struktur **A** den Grundzustand der Molekel hinreichend beschreibt und der Anteil der dipolaren Grenzform **B** gering sein dürfte. Möglicherweise trifft diese Schlußfolgerung auch für andere heterosubstituierte Fulvene zu, über die demnächst berichtet werden soll.

Für die Ermöglichung der Messungen möchten wir Herrn Prof. Dr. E. Hellner sehr herzlich danken. Weiter gilt unser Dank den *Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg*. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, die diese Untersuchungen förderte, fühlen wir uns sehr verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Messungen der Integralintensitäten wurden auf dem rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometer des Mineralogischen Instituts der Universität Marburg durchgeführt, es wurde mit Ni-gelilterter CuK_α-Strahlung im ω-scan bis 2θ = 120° gemessen. Die Abweichungen in den Gitterkonstanten gegenüber l. c.⁵⁾ ergaben sich durch die Verfeinerung auf dem Diffraktometer. Als Kristall stand eine flache Nadel von etwa 0.05 mm × 0.12 mm × 0.45 mm zur Verfügung.

Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Die Meßwerte stehen auf Anfrage zur Verfügung. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

¹²⁾ Vgl. hierzu Diskussion und Literaturangaben bei H. A. Bent, Chem. Reviews **61**, 283 (1961).

¹³⁾ H. Burzlaff und I. Kawada, Chem. Ber. **102**, 3632 (1969).