

Die Kristall- und Molekülstruktur von Bis(*p*-chlorphenyl)-cyclopropenon

Karl Peters und Hans Georg von Schnering*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster,
Gievenbecker Weg 9

Eingegangen am 27. November 1972

Bis(*p*-chlorphenyl)cyclopropenon kristallisiert in der Raumgruppe $C2/a$ mit $a = 10.881 \text{ \AA}$, $b = 12.814 \text{ \AA}$, $c = 10.284 \text{ \AA}$, $\beta = 120.36^\circ$ und $Z = 4$ Formeleinheiten. Die Molekülebenen liegen parallel ($\bar{3}02$) mit einer charakteristischen Folge der Molekülpackung. Die intramolekularen Abstände zeigen bemerkenswerte Abweichungen von den erwarteten Beträgen: Die der CO-Gruppe gegenüberliegende C–C-Bindung ist mit 1.48 \AA länger als die anderen Bindungen im Dreiring (1.42 \AA); Bindungen zwischen Dreiring und Phenylresten sind auf 1.37 \AA verkürzt; die Benzolringe sind deformiert und um 7° gegenüber dem Dreiring gedreht.

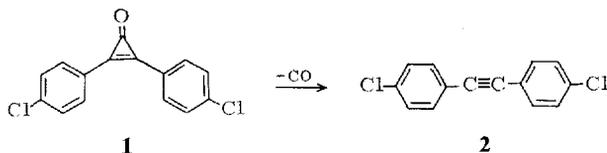
Crystal and Molecular Structure of Bis(*p*-chlorophenyl)cyclopropenone

Bis(*p*-chlorophenyl)cyclopropenone crystallizes monoclinic in space group $C2/a$ with $a = 10.881 \text{ \AA}$, $b = 12.814 \text{ \AA}$, $c = 10.284 \text{ \AA}$; $\beta = 120.36^\circ$; $Z = 4$. The planes of all molecules are parallel to ($\bar{3}02$) with a characteristic packing sequence. The bond distances are remarkable different from the expected values: The C–C-bondlength opposite to the CO group (1.48 \AA) is larger than the others in the three-membered ring (1.42), the length between this ring and the phenyl groups are shortened to 1.37 \AA . The benzene rings are distorted and rotated out of the threemembered ring-plane by an angle of 7° .

Auf Anregung von *Krebs*, Heidelberg, haben wir die Struktur des Bis(*p*-chlorphenyl)cyclopropenons (**1**) bestimmt, um Information über die auf spektroskopischem Wege nicht eindeutig zu ermittelnden Bindungsverhältnisse zu erhalten¹⁾.

Experimentelles

Wir haben die Verbindung nach den Angaben von *Tobey* und *West*²⁾ synthetisiert und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Bis(*p*-chlorphenyl)cyclopropenon kristallisiert in farblosen monoklinen Nadeln. Aus Lösungen geringer Konzentration erhält man Blättchen. Die Verbindung zersetzt sich durch Lichteinwirkung langsam in Kohlenmonoxid und Bis(*p*-chlorphenyl)acetylen (**2**).



¹⁾ A. *Krebs* und B. *Schrader*, Z. Naturforsch. **21b**, 194 (1966).

²⁾ S. W. *Tobey* und R. *West*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4215 (1964).

Diese Reaktion findet auch unter der Einwirkung von Röntgenstrahlung statt, was unsere Untersuchung erschwerte.

Die Gitterkonstanten wurden aus geeichten Guinier-Aufnahmen bestimmt ($\text{Cu}_{K\alpha}$, Quarzstandard). Die Intensitäten von 628 Reflexen $hk0-hk4$ wurden mit dem Einkristalldiffraktometer PAILRED (Philips) gemessen (Graphit-Monochromator, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung).

Strukturanalyse

Die Struktur wurde mit Hilfe von Patterson- und Fouriersynthesen gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Dabei ließ sich die Orientierung der Moleküle sofort aus der auffälligen Intensitätsverteilung der $h0l$ -Reflexe entnehmen (vgl. Abb. 1). Die Anordnung aller Atome ergab sich dann ohne Schwierigkeiten aus der Lage der Chloratome. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 360/50 der Universität Münster mit eigenen Programmen³⁾ durchgeführt.

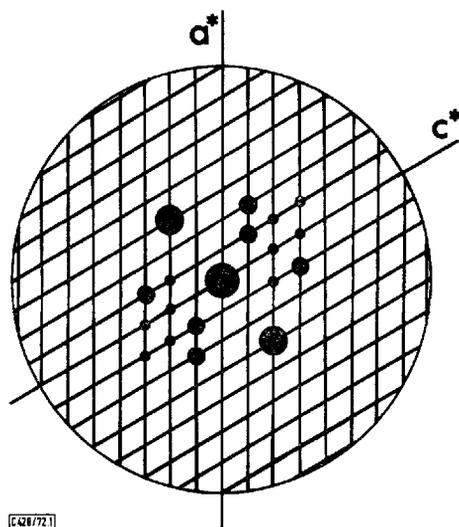


Abb. 1. Bis(*p*-chlorphenyl)cyclopropenon; bewertetes reziprokes Gitter a^*c^*

Ergebnis

Bis(*p*-chlorphenyl)cyclopropenon kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/a$ mit den Gitterkonstanten $a = 10.881 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $b = 12.814 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 10.284 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $\beta = 120.36^\circ \pm 0.03^\circ$ und den in Tab. 1 und Tab. 2 angegebenen Parametern. Die in den Tabellen 1 und 2 verwendete Bezeichnung der Atome und die Lage der anisotropen Schwingungsellipsoide können Abb. 2 entnommen werden.

³⁾ H. G. v. Schnering, R. Mattes, B. Neukäter und K.-F. Tebbe, Fortran IV-Rechenprogramme zur Röntgenstrukturanalyse, unveröffentlicht.

Tab. 1. Parameter (Standardabweichungen)

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> [Å ²]
O	4 (e)	0	-0.2612 (14)	1/4	6.67 (36)
C (31)	4 (e)	0	-0.1599 (21)	1/4	4.88 (55)
C (32)	8 (f)	0.0500 (19)	-0.0656 (14)	0.3324 (24)	4.45 (38)
C (32')	8 (f)	-0.0500 (19)	-0.0656 (14)	0.1676 (24)	4.45 (38)
C (61)	8 (f)	0.1433 (18)	-0.0122 (16)	0.4608 (25)	4.45 (37)
C (62)	8 (f)	0.2400 (19)	-0.0662 (14)	0.5839 (25)	4.40 (38)
C (63)	8 (f)	0.3284 (17)	-0.0094 (15)	0.7219 (26)	4.70 (36)
C (64)	8 (f)	0.3136 (19)	0.0959 (14)	0.7219 (26)	4.19 (38)
C (65)	8 (f)	0.2175 (18)	0.1529 (14)	0.6089 (25)	3.95 (39)
C (66)	8 (f)	0.1262 (19)	0.0951 (14)	0.4662 (26)	5.30 (39)
Cl	8 (f)	0.4169 (05)	0.1617 (04)	0.8924 (07)	5.95 (10)

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form $T = \exp(-\sum \beta_{ij} H_i H_j)$; alle Werte $\times 10^4$; angegeben sind die β_{ij} in der Form $\beta_{K} + \Delta\beta$, wobei β_{K} für den kugelsymmetrischen Fall gilt und $\Delta\beta$ die anisotrope Abweichung ist (Standardabweichung)

	$\beta(11)$	$\beta(22)$	$\beta(33)$	$\beta(12)$	$\beta(13)$	$\beta(23)$
C (31)	137 -40(26)	076 -26(18)	176 +76(75)	79 -53(33)	0 -	0 -
C (32)	126 -12(20)	069 -01(10)	161 +13(48)	72 -13(18)	0 +04(11)	0 -02(15)
C (61)	126 -37(17)	069 +11(10)	161 +11(37)	72 -16(19)	0 +04(11)	0 +12(15)
C (62)	124 +25(18)	069 -01(11)	149 -67(45)	71 -10(21)	0 +06(11)	0 +34(16)
C (63)	132 +11(19)	073 +11(12)	169 -78(39)	76 -09(21)	0 -09(13)	0 -16(17)
C (64)	118 +16(18)	065 +15(11)	152 -117(43)	68 -14(21)	0 -15(11)	0 -07(15)
C (65)	112 +41(18)	062 +10(10)	143 -51(42)	64 +03(21)	0 +01(11)	0 -12(15)
C (66)	149 +02(22)	082 -06(13)	191 +24(47)	85 +07(24)	0 +10(13)	0 -26(18)
O	187 -09(23)	103 -04(15)	239 -22(51)	07 -56(26)	0 -	0 -
Cl	167 -06(06)	092 +03(03)	214 -45(13)	96 -41(06)	0 -19(03)	0 -14(05)

Mit den angegebenen Parametern ist $R = \sum |\Delta|F|| / \sum |F| = 0.12$ für 511 Reflexe mit $F \neq 0$. Für alle 628 Reflexe ist $R' = 0.15$, wobei für die nicht beobachtbaren Reflexe $F_o = 0$ gesetzt wurde.

Auf die Wiedergabe der Strukturfaktortabellen haben wir verzichtet. Sie werden auf Wunsch zugesandt.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3 und Abb. 2 zusammengestellt. Zum Vergleich enthält Tab. 3 auch die von Dewar und Morita⁴⁾ für das unsubstituierte Diphenylcyclopropenon aus SCF-Rechnungen erhaltenen Werte. Leider sind die Abstände mit dem relativ großen Fehler von ± 0.02 Å behaftet. Vermutlich hängt

das mit den relativ großen Temperaturbewegungen (vgl. Tab. 2) wie auch mit der geringeren Qualität der Intensitäten (Empfindlichkeit der Kristalle im Röntgenstrahl) zusammen. Wir beabsichtigen deshalb die Strukturbestimmung bei tiefen Temperaturen zu wiederholen.

Tab. 3. Bindungsabstände in Å (Standardabweichung) und Winkel in Bis(*p*-chlorphenyl)-cyclopropenon. Als Vergleichswerte sind die Abstände im Diphenylcyclopropenon nach SCF-Rechnungen⁴⁾ aufgeführt

Atom	Abstand (exp.)	Mittelwerte	Δ	Abstand ⁴⁾ (SCF-Rechn.)	Mittelwerte	Δ
O — C (31)	1.30 (3)	—	—	1.264	—	—
C (31) — C (32)	1.42 (3)	1.44	$\left\{ \begin{array}{l} -0.02 \\ +0.04 \end{array} \right.$	1.452	1.423	$\left\{ \begin{array}{l} +0.029 \\ -0.057 \end{array} \right.$
C (32) — C (32')	1.48 (2)			1.366		
C (32) — C (61)	1.37 (2)	—	—	1.466	—	—
C (61) — C (62)	1.36 (2)	1.39	$\left\{ \begin{array}{l} -0.03 \\ +0.08 \\ -0.03 \\ -0.07 \\ +0.07 \\ -0.01 \end{array} \right.$	1.401	1.397	$\left\{ \begin{array}{l} +0.004 \\ -0.002 \\ 0 \\ 0 \\ -0.002 \\ +0.004 \end{array} \right.$
C (62) — C (63)	1.47 (2)			1.395		
C (63) — C (64)	1.36 (2)			1.397		
C (64) — C (65)	1.32 (2)			1.397		
C (65) — C (66)	1.46 (2)			1.395		
C (66) — C (61)	1.38 (3)			1.401		
Cl — C (64)	1.75 (2)			—		

Atome	Winkel	Atome	Winkel
O — C (31) — C (32)	148.9	C (62) — C (61) — C (66)	121.9
C (32) — C (31) — C (32')	62.2	C (61) — C (66) — C (65)	117.7
C (31) — C (32) — C (32')	58.9	C (66) — C (65) — C (64)	118.5
C (31) — C (32) — C (61)	151.0	C (65) — C (64) — C (63)	126.9
C (32') — C (32) — C (61)	150.1	C (64) — C (63) — C (62)	116.9
C (32) — C (61) — C (62)	118.5	C (63) — C (62) — C (61)	118.9
C (32) — C (61) — C (66)	119.6	C (63) — C (64) — Cl	115.2
		C (65) — C (64) — Cl	118.7

Trotz dieses Mangels lassen die Abstände folgende Einzelheiten erkennen:

1. Der Abstand C—O liegt mit 1.30 Å zwischen den bekannten Abständen für Bindungen vom Typ C=O (1.15 bis 1.23 Å) und solchen vom Typ C—O (1.36 bis 1.43 Å).

2. Der Mittelwert der C—C-Abstände im Dreiring ist mit 1.44 Å etwas größer als in Diphenylcyclopropenon (1.423 Å)⁴⁾ und kleiner als dem Mittel aus einer Doppel- und 2 Einfachbindungen entspricht (1.47 Å). Bei aller Vorsicht, die wegen der Fehlerbreite angebracht erscheint, kann aber mit einiger Sicherheit gesagt werden, daß der der CO-Gruppe gegenüberliegende Abstand C (32)—C (32') größer ist, als die Abstände C (31)—C (32). Diese bemerkenswerte Veränderung der Abstände im Dreiring gegenüber der Erwartung geht besonders deutlich aus einem Vergleich der Δ -Werte in Tab. 3 hervor.

⁴⁾ M. J. S. Dewar und T. Morita, J. Am. Chem. Soc. **91**, 802 (1969).

3. Die Abstände zwischen Dreiring und Phenylresten sind mit 1.37 Å erheblich verkürzt.

4. Die Abstände im Benzolring betragen zwar im Mittel 1.39 Å, zeigen jedoch im einzelnen ganz ungewöhnliche systematische Veränderungen. So sind die zu C (61) und C (64) führenden Bindungen verkürzt (im Mittel 1.36 Å), während die beiden axial verlaufenden Bindungsabstände C (62)–C (63) und C (65)–C (66) beträchtlich vergrößert sind. (1.46 bzw. 1.47 Å). Im übrigen liegen alle Atome des Benzolkerns innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene, die um 7° gegenüber der Ebene des Cyclopropenylsystems gedreht ist.

5. Der Abstand zum *para*-ständigen Cl-Atom hat mit 1.75 Å die erwartete Länge.

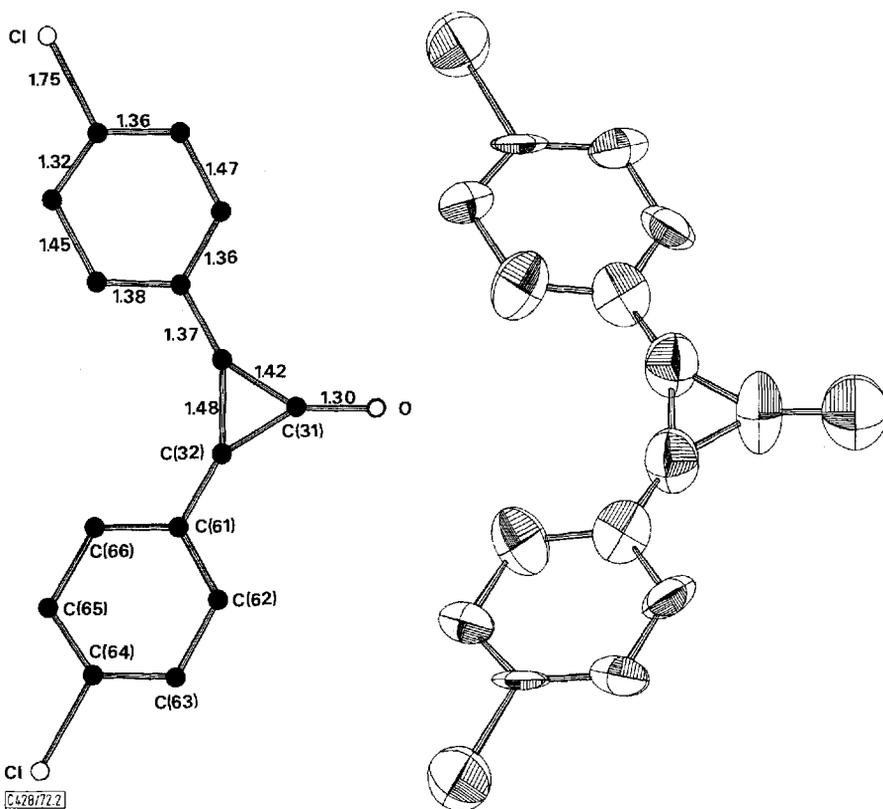
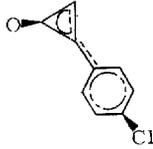


Abb. 2. Bis(*p*-chlorphenyl)cyclopropenon, Bezeichnung der Atome, Bindungsabstände und Schwingungsellipsoide

Alle Versuche, die Verzerrungen des Moleküls zu egalisieren, schlugen fehl. Die von verschiedenen benachbarten und vollständig symmetrisierten Konfigurationen gestarteten Verfeinerungszyklen führten stets zu der oben angegebenen Anordnung zurück.

Die Variationen in den Bindungsabständen erscheinen auf den ersten Blick sehr merkwürdig. Andererseits ist aber ein kooperativer Zusammenhang unverkennbar, vor

allem in der Verkürzung bzw. Streckung der Abstände C (31)–C (32), C (32)–C (32') und C (32)–C (61) sowie in der „antichinoiden“ Form der Benzolringe. Der Zustand des Moleküls könnte insgesamt in der folgenden Form einheitlich beschrieben werden:



Die Gesamtstruktur enthält zwei unabhängige Packungsfolgen von Molekülen, die längs [010] und senkrecht zu $\bar{3}02$ derart auf Lücke liegen, daß trotz der sperrigen Moleküle eine optimale Raumerfüllung gegeben ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ihre Unterstützung.

[428/72]