

Die Kristall- und Molekülstruktur von 2,4-Bis(diäthylamino)-1,3-cyclobutadiendicarbonsäure- diäthylester¹⁾

Hans Jörg Lindner* und Brigitte von Gross

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
D-6100 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

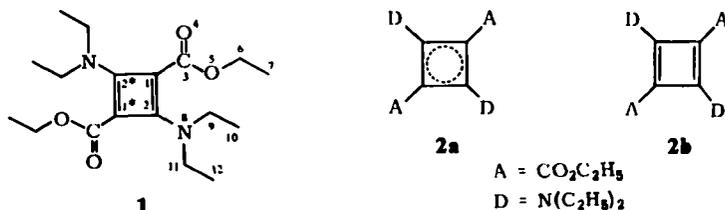
Eingegangen am 2. November 1973

Die Röntgenstrukturanalyse der Titelverbindung zeigt, daß in der Elementarzelle zwei Paare symmetrieunabhängiger aber zentrosymmetrischer Moleküle liegen, deren Daten im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmen. Danach hat der viergliedrige Ring die Form eines deformierten Quadrates mit Bindungslängen von 1.46 Å und Winkeln von 87 bzw. 93°. Die an die Estergruppe gebundenen Zentren des viergliedrigen Rings weisen Knickwinkel von 23° auf.

The Crystal and Molecular Structure of Diethyl 2,4-Bis(diethylamino)-1,3-cyclobutadienedicarboxylate

It is shown by X-ray diffraction methods that the unit cell of the title compound contains two pairs of symmetry independent but centrosymmetric molecules with identical data within the limits of errors. Accordingly the four-membered ring has the form of a distorted square with bond lengths of 1.46 Å and angles of 87 and 93°. The centres of the four-membered ring linked to the ethoxycarbonyl groups show bending angles of 23°.

Die Frage nach Existenz und Struktur von Cyclobutadien führte zu der Synthese eines Cyclobutadiens, das durch Elektronenakzeptoren und -donatoren stabilisiert wird, und zwar des 2,4-Bis(diäthylamino)-1,3-cyclobutadiendicarbonsäure-diäthylesters (**1**)²⁾. Für die Form des viergliedrigen Rings in dieser Verbindung werden aufgrund quantenchemischer Rechnungen eine quadratische (**2a**) und eine rechteckige Form (**2b**) diskutiert, von denen **2b** die energetisch³⁾ bevorzugte sein sollte³⁾.



Um zumindest über die Molekülstruktur von **1** im Festkörper eine Aussage machen zu können, führten wir eine Röntgenstrukturanalyse durch.

- 1) Kurzmitteilung: H. J. Lindner und Brigitte von Gross, *Angew. Chem.* **83**, 489 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 490 (1971).
- 2) R. Gompper und G. Seybold, *Angew. Chem.* **80**, 804 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 824 (1968); M. Neuenschwander und A. Niederhauser, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 519.
- 3) R. Weiss und N. L. Murrell, *Tetrahedron* **27**, 2877 (1971).

Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten: gelbe Nadeln, $C_{18}H_{30}N_2O_4$, Mol.-Masse = 338,2, Schmp. 50–52°C, monoklin; Gitterkonstanten: $a = 17.62(1) \text{ \AA}$, $b = 13.81(1) \text{ \AA}$, $c = 9.76(1) \text{ \AA}$, $\beta = 125.3(5)^\circ$; $V_{EZ} = 1954.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{ber} = 1.1495 \text{ g/cm}^3$, Raumgruppe $P2_1/n$.

Intensitätsmessung: Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurden unter Stickstoff in Markröhrchen eingeschmolzen und bei Raumtemperatur vermessen⁴⁾. Die Intensitätsmessung wurde mit nickelgefilterter $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) auf einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer vorgenommen. 2715 symmetrieunabhängige Reflexe der Schichten $0kl \dots 14kl$ wurden vermessen, von denen 1794 mit $|F_{hkl}| \geq 3\sigma_F$ für die Strukturbestimmung verwendet wurden.

Strukturaufklärung und Verfeinerung: Durch symbolische Addition^{5,6)} konnten die Phasen von 240 E -Werten mit $E > 1.6$ bestimmt werden. Die damit gerechnete Fouriersynthese lieferte ein vollständiges Modell. Die Verfeinerung erfolgte mit Hilfe von LSQ-Rechnungen⁷⁾ und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Atome C, N und O wurden anisotrop verfeinert. In einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten alle Wasserstoffatome, außer denen an den endständigen Kohlenstoffatomen der Äthoxy-Gruppen C(7) und C(7A), lokalisiert werden. Mit den so bestimmten Lagen der Wasserstoffatome, die einen isotropen Temperaturfaktor von $B = 6.0 \text{ \AA}^2$ erhielten, wurde ein R -Faktor von 0.094 berechnet. Die endgültigen Parameter sind in Tab. 1 zusammengestellt. Für die Rechnungen wurden die Atomformfaktoren aus den Internationalen Tabellen benutzt⁸⁾.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

In der asymmetrischen Einheit liegen zwei symmetrieunabhängige zentrosymmetrische Moleküle, deren Inversionszentren mit denen der Elementarzelle bei $(1/2, 0, 1/2)$ und $(1/2, 1/2, 0)$ zusammenfallen. Die beiden Moleküle sind in ihrer Lage zueinander in Abb. 1 dargestellt⁹⁾.

Die Bindungslängen und -winkel sind aus Tab. 2 ersichtlich. Die Winkel zwischen der Vierringebene und Ebenen, die mit den Bindungen zu den Substituenten gebildet werden, zeigt Tab. 3. Die wichtigsten Strukturmerkmale der viergliedrigen Ringe in den beiden Molekülen und ihre Mittelwerte sind in Abb. 2 zusammengefaßt.

⁴⁾ Wir danken Dr. G. Seybold und Prof. R. Gompper für die Überlassung der in Markröhrchen eingeschmolzenen Kristalle.

⁵⁾ J. Karle und I. L. Karle, Acta Crystallogr. **21**, 849 (1966).

⁶⁾ G. Germain und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. Sect. B **24**, 21 (1968); Programm von H. J. Lindner, unveröffentlicht.

⁷⁾ W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNTL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee 1962.

⁸⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 202, The Kynoch Press, Birmingham 1962.

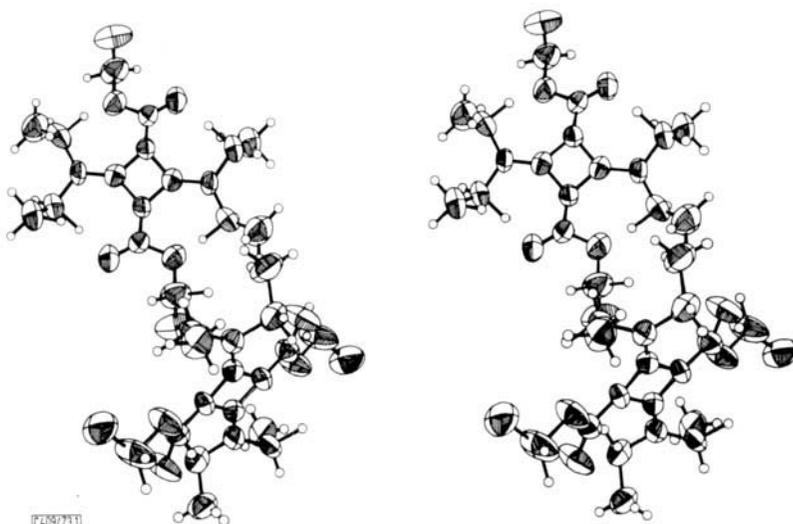
⁹⁾ C. K. Johnson, ORTEP, a Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL-3794 (revised), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.

Tab. 1. Atomparameter (Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern)
Tab. 1a. Koordinaten

Atom	x	y	z
C(1)	0.4872 (4)	0.0746 (5)	0.4763 (8)
C(2)	0.4384 (5)	0.0082 (5)	0.4854 (7)
C(3)	0.4499 (6)	0.1626 (5)	0.3775 (9)
O(4)	0.3760 (4)	0.2004 (4)	0.3286 (7)
O(5)	0.5071 (4)	0.2005 (4)	0.3401 (7)
C(6)	0.4755 (6)	0.2909 (6)	0.2384 (10)
C(7)	0.5090 (8)	0.3739 (7)	0.3542 (12)
N(8)	0.3574 (4)	0.9805 (4)	0.4629 (6)
C(9)	0.3026 (5)	0.0657 (6)	0.4549 (10)
C(10)	0.2142 (6)	0.0838 (7)	0.2794 (12)
C(11)	0.1854 (5)	0.3847 (5)	0.0647 (9)
C(12)	0.6985 (7)	0.1428 (6)	0.4261 (12)
C(1A)	0.5685 (4)	0.4765 (4)	0.0501 (8)
C(2A)	0.5254 (4)	0.5548 (4)	0.0806 (7)
C(3A)	0.6518 (4)	0.4203 (5)	0.1540 (8)
O(4A)	0.6687 (4)	0.3421 (4)	0.1223 (7)
O(5A)	0.7159 (3)	0.4633 (3)	0.3017 (6)
C(6A)	0.8014 (5)	0.4087 (6)	0.4140 (10)
C(7A)	0.8821 (6)	0.4723 (7)	0.4952 (14)
N(8A)	0.9414 (3)	0.1293 (3)	0.3119 (6)
C(9A)	0.0035 (5)	0.1855 (5)	0.2847 (9)
C(10A)	0.0158 (5)	0.2897 (6)	0.3463 (10)
C(11A)	0.8434 (5)	0.1593 (4)	0.2178 (9)
C(12A)	0.7930 (5)	0.1500 (6)	0.0299 (10)
H(16)	0.400	0.297	0.138
H(26)	0.510	0.280	0.150
H(19)	0.783	0.450	0.030
H(29)	0.358	0.128	0.476
H(110)	0.177	0.025	0.290
H(210)	0.260	0.100	0.240
H(310)	0.167	0.135	0.273
H(111)	0.134	0.336	0.066
H(211)	0.236	0.387	0.180
H(112)	0.755	0.088	0.472
H(212)	0.638	0.160	0.316
H(312)	0.687	0.210	0.393
H(16A)	0.792	0.335	0.430
H(26A)	0.320	0.086	0.027
H(19A)	0.022	0.137	0.253
H(29A)	0.967	0.192	0.133
H(110A)	0.060	0.320	0.340
H(210A)	0.025	0.288	0.452
H(310A)	0.960	0.332	0.290
H(111A)	0.795	0.113	0.260
H(211A)	0.840	0.220	0.250
H(112A)	0.807	0.096	0.002
H(212A)	0.312	0.308	0.472
H(312A)	0.217	0.346	0.430

Tab. 1b. Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form
 $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$
 Alle Wasserstoffatome: $B = 6.0 \text{ \AA}^2$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	0.0045 (4)	0.0063 (4)	0.0216 (12)	-0.0002 (3)	0.0058 (6)	-0.0012 (6)
C(2)	0.0058 (4)	0.0070 (4)	0.0163 (11)	-0.0013 (4)	0.0057 (6)	-0.0024 (6)
C(3)	0.0061 (5)	0.0065 (4)	0.0275 (16)	-0.0012 (4)	0.0082 (7)	-0.0017 (7)
O(4)	0.0072 (3)	0.0099 (4)	0.0429 (14)	0.0010 (3)	0.0121 (6)	0.0042 (6)
O(5)	0.0082 (4)	0.0084 (4)	0.0416 (14)	0.0004 (3)	0.0120 (6)	0.0052 (6)
C(6)	0.0095 (6)	0.0091 (6)	0.0307 (19)	0.0002 (5)	0.0085 (9)	0.0049 (9)
C(7)	0.0170 (10)	0.0079 (6)	0.0372 (22)	-0.0023 (6)	0.0123 (13)	-0.0009 (9)
N(8)	0.0038 (3)	0.0077 (4)	0.0240 (11)	-0.0006 (3)	0.0058 (5)	-0.0012 (5)
C(9)	0.0063 (5)	0.0097 (6)	0.0351 (19)	0.0010 (4)	0.0106 (8)	0.0009 (8)
C(10)	0.0057 (5)	0.0129 (7)	0.0480 (26)	0.0012 (5)	0.0097 (10)	0.0027 (11)
C(11)	0.0062 (4)	0.0092 (5)	0.0272 (15)	0.0021 (4)	0.0074 (7)	0.0000 (7)
C(12)	0.0115 (7)	0.0120 (7)	0.0437 (24)	0.0002 (6)	0.0149 (11)	0.0063 (11)
C(1A)	0.0038 (3)	0.0059 (4)	0.0206 (12)	0.0008 (3)	0.0049 (5)	0.0009 (6)
C(2A)	0.0048 (4)	0.0056 (4)	0.0199 (12)	0.0004 (3)	0.0058 (6)	0.0018 (5)
C(3A)	0.0052 (4)	0.0057 (4)	0.0216 (13)	0.0002 (3)	0.0051 (6)	0.0002 (6)
O(4A)	0.0079 (3)	0.0074 (3)	0.0323 (12)	0.0027 (3)	0.0035 (5)	-0.0033 (5)
O(5A)	0.0062 (3)	0.0074 (3)	0.0259 (10)	0.0019 (3)	0.0023 (4)	-0.0013 (5)
C(6A)	0.0075 (5)	0.0079 (5)	0.0291 (18)	0.0025 (4)	-0.0001 (8)	0.0011 (8)
C(7A)	0.0059 (5)	0.0112 (7)	0.0558 (29)	-0.0010 (5)	0.0050 (10)	0.0074 (12)
N(8A)	0.0050 (3)	0.0058 (3)	0.0209 (10)	-0.0004 (3)	0.0060 (5)	-0.0007 (5)
C(9A)	0.0077 (5)	0.0080 (5)	0.0262 (15)	-0.0016 (4)	0.0093 (7)	-0.0009 (7)
C(10A)	0.0079 (6)	0.0085 (6)	0.0406 (22)	-0.0016 (4)	0.0089 (9)	0.0041 (9)
C(11A)	0.0050 (4)	0.0055 (4)	0.0293 (15)	0.0007 (3)	0.0066 (6)	-0.0001 (6)
C(12A)	0.0067 (5)	0.0115 (7)	0.0268 (17)	0.0003 (4)	0.0055 (8)	0.0049 (9)



CC097731

Abb. 1. Die beiden zentrosymmetrischen symmetrieunabhängigen Moleküle in räumlicher Darstellung

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel in Å bzw. Grad. Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen der letzten Stellen an

Tab. 2a. Bindungslängen

Bindung	Bindungslänge	
	(Å)	
C(1)–C(2)	1.465 (11)	1.449 (10)
C(1)–C(2) *	1.461 (11)	1.454 (7)
C(1)–C(3)	1.453 (10)	1.438 (8)
C(2)–N(8)	1.322 (12)	1.340 (7)
C(3)–O(4)	1.216 (12)	1.209 (10)
C(3)–O(5)	1.360 (14)	1.351 (7)
O(5)–C(6)	1.490 (10)	1.460 (8)
C(6)–C(7)	1.474 (13)	1.457 (13)
N(8)–C(9)	1.497 (11)	1.486 (12)
N(8)–C(11)	1.470 (9)	1.471 (9)
C(9)–C(10)	1.529 (10)	1.528 (11)
C(11)–C(12)	1.546 (17)	1.512 (12)

Tab. 2b. Bindungswinkel

Bindung	Bindungswinkel	
	(°)	
C(2)–C(1)–C(2) *	88.0 (6)	86.4 (5)
C(2)–C(1)–C(3)	129.7 (6)	129.7 (6)
C(2) *–C(1)–C(3)	133.7 (9)	134.6 (6)
C(1)–C(2)–C(1) *	92.0 (7)	93.6 (5)
C(1)–C(2)–N(8)	134.2 (7)	132.6 (7)
C(1) *–C(2)–N(8)	133.7 (7)	133.8 (6)
C(1)–C(3)–O(4)	126.3 (10)	127.3 (6)
C(1)–C(3)–O(5)	112.3 (8)	113.4 (6)
O(4)–C(3)–O(5)	121.4 (7)	119.3 (6)
C(3)–O(5)–C(6)	116.9 (7)	115.9 (6)
O(5)–C(6)–C(7)	108.3 (7)	110.8 (7)
C(2)–N(8)–C(9)	121.2 (6)	120.6 (5)
C(2)–N(8)–C(11)	121.8 (7)	122.0 (7)
C(9)–N(8)–C(11)	116.9 (7)	117.4 (5)
N(8)–C(9)–C(10)	113.3 (8)	112.0 (8)
N(8)–C(11)–C(12)	112.4 (7)	112.8 (8)

Tab. 3. Winkel zwischen der Ringebene und durch Bindungen zu den Substituenten gebildeten Ebenen

Ringebene –	Winkel	
	(°)	
C(2)–C(1)–C(3)	29.6	33.3
C(2) *–C(1)–C(3)	31.7	30.4
C(1)–C(2)–N(8)	1.8	0.3
C(1) *–C(2)–N(8)	1.8	0.3
C(1)–C(3)–O(4)–O(5)	23.9	23.4
C(2)–N(8)–C(9)–C(11)	5.2	14.4

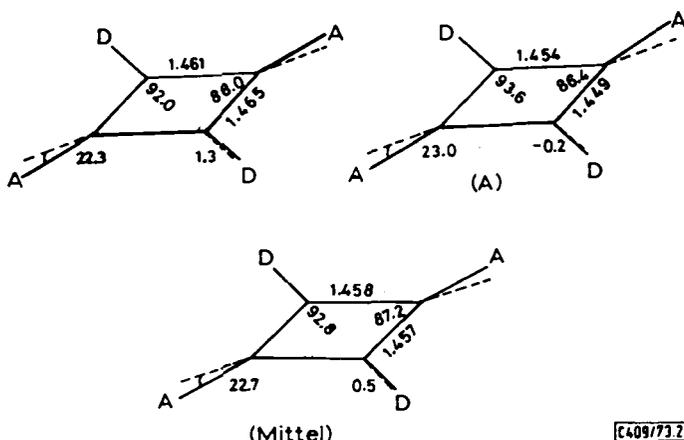
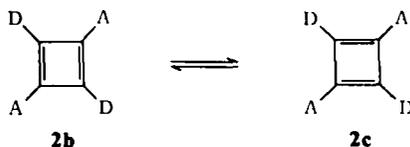


Abb. 2. Strukturmerkmale des viergliedrigen Rings

Die angegebenen Daten der beiden Moleküle stimmen sehr gut miteinander überein. In beiden Molekülen zeigen die Äthylgruppen hohe anisotrope Temperaturfaktoren, die von starken Schwingungen oder von Fehlordnungen herrühren können. Die gefundenen C—H-Bindungslängen und -winkel streuen zwischen 0.90 und 1.23 Å bzw. 76° und 139°. Aus den intermolekularen Abständen lassen sich keine Rückschlüsse auf besondere Packungseffekte ziehen.

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegt im Kristall der viergliedrige Ring als verzerrtes Quadrat mit Kantenlängen von 1.46 Å und Bindungswinkel von 87.2 und 92.8° vor. Charakteristisch ist weiterhin die starke Verkürzung der C—N-Bindungen auf 1.33 Å, die den C—N-Bindungslängen im Pyridin¹⁰⁾ entsprechen und auf eine starke Einbeziehung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in das π -Elektronensystem hinweisen. Die C—C-Bindungslängen zwischen Vierring und Estergruppe sind mit 1.45 und 1.44 Å in dem für C—C-Einfachbindungen in C=C—C=O-Gruppierungen üblichen Bereich und deuten nicht auf besonders starke Wechselwirkungen zwischen dem Ringsystem und den Estergruppen hin. Wichtigstes Strukturmerkmal ist hier der Knick an den mit der Estergruppe verbundenen Ringzentren von 22.3 und 23°. Die geschilderten Befunde der Röntgenstrukturanalyse können dahingehend interpretiert werden, daß im Festkörper eine Verzerrung der quadratischen Form **2a** durch Winkeldeformationen und Knickungen auftritt. Ein rasch oszillierendes System im Sinne der Formel **2b** und **2c** ist aufgrund der Meßmethode nicht völlig auszuschließen, da in diesem Falle die Abbildung einer Mittelung



¹⁰⁾ L. E. Sutton (Hrsg.), Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chem. Soc. Special Publ. Nr. 18, London 1965.

über beide Formen entspräche, die ebenfalls einen nahezu quadratischen Vierring zeigen sollte. Die Formen der Schwingungsellipsoide der Kohlenstoffatome der Vierringe geben hierfür jedoch keine Hinweise.

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Untersuchung wurden im Eduard-Zintl-Institut – Lehrstuhl für Strukturforchung – der Technischen Hochschule Darmstadt ausgeführt. Für die Rechnungen standen die Anlagen des Hochschulrechenzentrums der Technischen Hochschule Darmstadt und des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt zur Verfügung.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Wölfel für seine Unterstützung und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ihre Sachbeihilfe.

[409/73]
