

Die Kristall- und Molekülstruktur des Bis(tetrachlorcyclopentadienyl)cyclohexans $C_{16}H_{12}Cl_8$

Wolf-Rüdiger Kerwath und Hans Burzlaff*

Institut für Angewandte Physik, Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen, Loewenichstr. 22

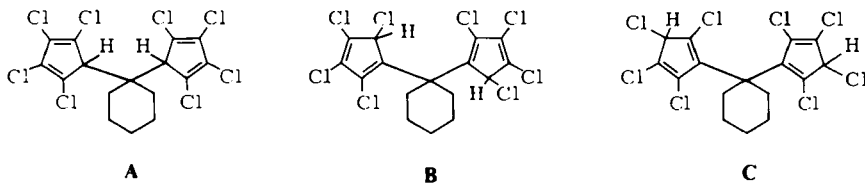
Eingegangen am 28. Januar 1975

Bis(tetrachlorcyclopentadienyl)cyclohexan kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/a-C_{2h}^5$ mit den Gitterkonstanten $a_0 = 17.805 \text{ \AA}$, $b_0 = 12.630 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.513 \text{ \AA}$ und $\beta = 113.0^\circ$ und vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur wurde mit direkten Methoden aufgeklärt und bis zu einem R -Wert von 4.0% verfeinert. Die Analyse ergibt, daß das Molekül als 1,1-Bis(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclopentadienyl)cyclohexan vorliegt. Einige Besonderheiten in den Abständen wurden beobachtet.

The Crystal and Molecular Structure of the Bis(tetrachlorocyclopentadienyl)cyclohexane $C_{16}H_{12}Cl_8$

Bis(tetrachlorocyclopentadienyl)cyclohexane crystallizes in the space group $P2_1/a-C_{2h}^5$ with four molecules in a unit cell of dimensions $a_0 = 17.805 \text{ \AA}$, $b_0 = 12.630 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.513 \text{ \AA}$ and $\beta = 113.0^\circ$. The crystal structure was solved by direct methods and refined by least squares procedures to an R -value of 0.040. The molecular structure has to be described by 1,1-bis(2,3,4,5-tetrachloro-1,3-cyclopentadienyl)cyclohexane. Some systematic changes in distances were observed.

Da mit spektroskopischen Methoden nicht geklärt werden konnte, ob im Bis(tetrachlorcyclopentadienyl)cyclohexan die Anordnung A oder B oder die Anordnung C vorliegt, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



Strukturbestimmung

Nach morphologischen Untersuchungen lag als Punktgruppe $2/m$ vor; Schwenkaufnahmen um verschiedene Achsen bestätigten den Sachverhalt. Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben, daß von $h0l$ -Reflexen solche mit $h = 2n + 1$, von $0k0$ -Reflexen solche mit $k = 2n + 1$ ausgelöscht waren. Integrale Auslöschungen lagen nicht vor. Daraus folgt eindeutig die Raumgruppe $P2_1/a-C_{2h}^5$. Bei einem Zellvolumen von 1969 \AA^3 ergibt sich eine Dichte $d = 1.646 \text{ g/cm}^3$ bei vier Molekülen in der ganzen Zelle. Die Struktur wurde mit dem Programmsystem CRYSTAN gelöst¹⁾, einem Programm-

¹⁾ H. Burzlaff, R. Böhme und M. Gomm, Acta Crystallogr., Sect. A, Suppl. 1975, 277.

system zur automatischen Strukturbestimmung für Kleinrechenanlagen; es verwendet eine Variation der direkten Methoden, die von *De Vries*²⁾ für zentrosymmetrische Projektionen am L-Asparagin entwickelt und für die Anwendbarkeit auf dreidimensionale Daten ausgedehnt wurde³⁾. Der Symmetrietest und die Verteilung der *E*-Werte bestätigen die postulierte Zentrosymmetrie, das direkte Verfahren ergab eine Lösung und auf Anhieb die vollständige und richtige Struktur.

Strukturverfeinerung

Das aufgefundene Modell wurde nach einem Least-squares-Verfahren unter Verwendung von (4 × 4)- bzw. (9 × 9)-Matrizen pro Atom verfeinert. In vier Iterationen ließ sich

Tabelle 1. Liste der Strukturparameter

a. Raumgruppe und Gitterkonstanten

$a_0 = 17,805 \text{ \AA}$	$V = 1969 \text{ \AA}^3$	$P2_1/A$ $Z = 4$
$b_0 = 12,630 \text{ \AA}$		
$c_0 = 9,513 \text{ \AA}$		

b. Koordinaten und Temperaturfaktoren

Atom	x y z	B_{1k}		
$C^1(a)$	0,2113 ± 2 0,4576 ± 2 0,1147 ± 3	0,0026 ± 1	-0,0004 ± 1 0,0043 ± 2	0,0016 ± 2 -0,0003 ± 2 0,0086 ± 4
$C^2(a)$	0,1534 ± 2 0,5279 ± 3 0,1075 ± 4	0,0036 ± 1	-0,0002 ± 1 0,0056 ± 2	0,0019 ± 2 -0,0013 ± 3 0,0111 ± 4
$C^3(a)$	0,4024 ± 2 0,0473 ± 3 0,0502 ± 4	0,0025 ± 1	-0,0004 ± 1 0,0357 ± 2	0,0014 ± 2 -0,0009 ± 3 0,0153 ± 5
$C^4(a)$	0,3613 ± 2 0,9881 ± 3 0,1417 ± 4	0,0036 ± 1	-0,0003 ± 2 0,0077 ± 3	0,0007 ± 2 -0,0014 ± 3 0,0097 ± 4
$C^5(a)$	0,3106 ± 2 0,9208 ± 3 0,0480 ± 3	0,0028 ± 1	0,0002 ± 1 0,0061 ± 2	0,0070 ± 1 0,0006 ± 2 0,0095 ± 4
$C^1(b)$	0,3618 ± 2 0,4653 ± 2 0,2386 ± 3	0,0024 ± 1	0,0002 ± 1 0,0046 ± 2	0,0010 ± 2 -0,0002 ± 2 0,0085 ± 4
$C^2(b)$	0,3765 ± 2 0,5676 ± 2 0,2295 ± 3	0,0026 ± 1	0,0001 ± 1 0,0049 ± 2	0,0013 ± 2 -0,0002 ± 2 0,0096 ± 4
$C^3(b)$	0,4545 ± 2 0,5841 ± 3 0,2136 ± 4	0,0037 ± 1	-0,0010 ± 1 0,0063 ± 2	0,0021 ± 2 0,0005 ± 3 0,0118 ± 5
$C^4(b)$	0,4877 ± 2 0,4917 ± 3 0,2126 ± 4	0,0026 ± 1	-0,0001 ± 1 0,0082 ± 3	0,0022 ± 2 0,0001 ± 3 0,0120 ± 5
$C^5(b)$	0,4345 ± 2 0,4064 ± 3 0,2370 ± 3	0,0029 ± 1	0,0006 ± 1 0,0056 ± 2	0,0013 ± 2 0,0004 ± 2 0,0103 ± 4

[C 70/75 Tab. 1]

b. Koordinaten und Temperaturfaktoren, Fortsetzung 1

Atom	x y z	B_{1k}		
C^1	0,2856 ± 2 0,4170 ± 2 0,7436 ± 3	0,0028 ± 1	-0,0001 ± 1 0,0047 ± 2	0,0014 ± 2 0,0002 ± 2 0,0085 ± 4
C^2	0,2882 ± 2 0,2911 ± 2 0,2178 ± 4	0,0035 ± 1	-0,0002 ± 1 0,0043 ± 2	0,0019 ± 2 0,0012 ± 3 0,0144 ± 5
C^3	0,2228 ± 3 0,2502 ± 4 0,4009 ± 5	0,0062 ± 2	-0,0019 ± 2 0,0108 ± 4	0,0040 ± 3 0,0046 ± 4 0,0179 ± 7
C^4	0,2193 ± 3 0,3658 ± 4 0,4327 ± 4	0,0055 ± 2	-0,0016 ± 2 0,0129 ± 4	0,0042 ± 3 0,0004 ± 4 0,0117 ± 5
C^5	0,2182 ± 3 0,2332 ± 3 0,2998 ± 5	0,0053 ± 2	-0,0014 ± 2 0,0062 ± 3	0,0039 ± 3 0,0016 ± 3 0,0196 ± 7
C^6	0,2863 ± 2 0,4289 ± 3 0,4068 ± 4	0,0037 ± 1	-0,0005 ± 2 0,0084 ± 3	0,0018 ± 2 0,0003 ± 3 0,0093 ± 4
Cl^1	0,1869 ± 6 0,59578 ± 9 0,75021 ± 12	0,00429 ± 4	0,00115 ± 5 0,01006 ± 9	0,00365 ± 7 -0,00482 ± 9 0,01825 ± 16
Cl^2	0,48199 ± 6 0,13448 ± 9 0,10159 ± 14	0,00360 ± 4	-0,00195 ± 5 0,00836 ± 8	0,00172 ± 7 -0,00259 ± 10 0,02491 ± 20
Cl^3	0,42596 ± 8 0,97817 ± 13 0,33461 ± 11	0,00611 ± 6	-0,00172 ± 7 0,01744 ± 15	-0,00047 ± 7 -0,00084 ± 11 0,00934 ± 13
Cl^4	0,22977 ± 5 0,92847 ± 8 0,11451 ± 9	0,00395 ± 4	0,00353 ± 4 0,00049 ± 7	0,00338 ± 5 0,00082 ± 7 0,01079 ± 11
Cl^5	0,31781 ± 5 0,67358 ± 6 0,23422 ± 11	0,00405 ± 4	0,00031 ± 3 0,00416 ± 5	0,00345 ± 6 0,00028 ± 7 0,01883 ± 15
Cl^6	0,49140 ± 7 0,70486 ± 9 0,19428 ± 13	0,00492 ± 5	-0,00237 ± 5 0,00807 ± 8	0,00418 ± 6 0,00194 ± 10 0,02258 ± 19

c. Koordinaten und Temperaturfaktoren der H-Atome

Atom	x	y	z	B
H^1	0,2886 ± 18	0,2770 ± 23	0,1085 ± 33	8,8 ± 6
H^2	0,3085 ± 22	0,2647 ± 29	0,2909 ± 41	27,4 ± 8
H^3	0,1645 ± 21	0,2601 ± 29	0,1561 ± 39	24,5 ± 8
H^4	0,2238 ± 27	0,1616 ± 35	0,2190 ± 49	48,0 ± 11
H^5	0,2800 ± 27	0,2147 ± 36	0,4724 ± 50	48,7 ± 11
H^6	0,1816 ± 30	0,2163 ± 39	0,4244 ± 55	59,4 ± 12
H^7	0,2720 ± 29	0,9821 ± 39	0,4635 ± 53	56,0 ± 12
H^8	0,1686 ± 26	0,4051 ± 34	0,3734 ± 48	43,4 ± 10
H^9	0,2841 ± 19	0,5039 ± 25	0,4267 ± 34	13,5 ± 6
H^{10}	0,3356 ± 23	0,4913 ± 30	0,4729 ± 41	30,8 ± 9
H^{11}	0,3277 ± 20	0,8430 ± 27	0,0595 ± 38	20,6 ± 7
H^{12}	0,4172 ± 20	0,3533 ± 26	0,1401 ± 37	17,9 ± 7

Tabelle 1. Liste der Strukturparameter

b. Koordinaten und Temperaturfaktoren, Fortsetzung 2

Atom	x y z	B_{1k}		
Cl^7	0,07731 ± 6 0,03436 ± 11 0,19613 ± 13	0,00306 ± 4	-0,00058 ± 5 0,01361 ± 11	0,00412 ± 7 -0,00009 ± 11 0,02001 ± 17
Cl^8	0,49108 ± 5 0,33699 ± 8 0,40715 ± 10	0,00357 ± 4	0,00127 ± 4 0,00189 ± 8	0,00071 ± 5 0,00189 ± 8 0,01315 ± 13

[C 70/75 Tab. 1 Forts. 2]

2) *A. De Vries*, Acta Crystallogr. **18**, 473 (1965).3) *H. Burzlaff*, Acta Crystallogr., Sect. A, Suppl. **1975**, 18.

der R -Wert zunächst unter Variation von Skalenfaktor, Koordinaten und individuellen isotropen Temperaturfaktoren von 20.6 auf 17.4% senken, die starke Anisotropie der Cl-Atome verhinderte die weitere Verfeinerung. Nach Einführen anisotroper individueller Temperaturfaktoren konnte der R -Wert in 4 weiteren Iterationen von 17.4 auf 5.7% gesenkt werden. In diesem Stadium wurde eine Differenzen-Fourier-Synthese gerechnet, deren Auswertung mit einem peak-hunting-Programm eindeutig die Lage von 12 H-Atomen erbrachte. Nach Eingabe dieser H-Atome sank der R -Wert sofort auf 4.4%, er konnte in 4 weiteren Iterationen auf 4.0% erniedrigt werden. Nach dieser Rechnung wiesen von den 2935 Reflexen 17 in $F_o - F_c$ eine größere Abweichung als 2σ auf, 6 eine größere Abweichung als 3σ , unter ihnen die Reflexe (002) mit 8σ und (122) mit 3σ , die offensichtlich extinktionsbefallen waren. Sie wurden jedoch nicht eliminiert. Tab. 1 enthält die Zusammensetzung der endgültigen Strukturparameter, Abb. 1 gibt ein Molekül mit eingezeichneten Schwingungsellipsoiden wieder.

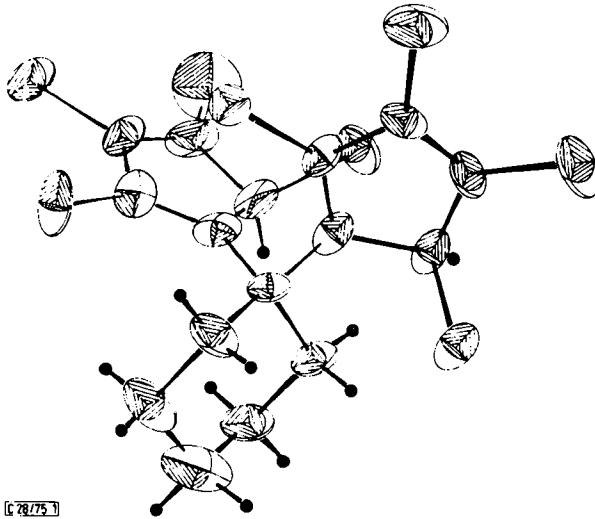


Abb. 1. Schwingungsellipsoide im Molekül

Struktur- und Molekülbeschreibung

Der Schwerpunkt des Einzelmoleküls liegt etwa bei $1/4 \ 1/2 \ 1/4$, die Metrik der Elementarzelle ergibt sich offensichtlich nach dem Prinzip der räumlich günstigsten Anordnung für die sehr sperrigen Moleküle. Abb. 2 gibt die Verteilung der Moleküle in der Zelle wieder.

Die im Molekül auftretenden Abstände sind in Abb. 3, die Winkel in Abb. 4 zusammengestellt. Die räumliche Anordnung der Molekülteile ist etwa so, wie man sie erwarten würde.

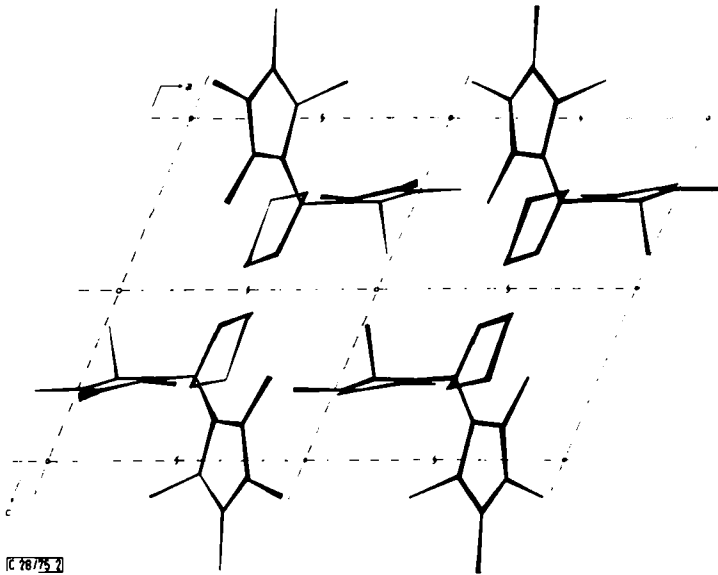


Abb. 2. Projektion einer Elementarzelle längs *b*

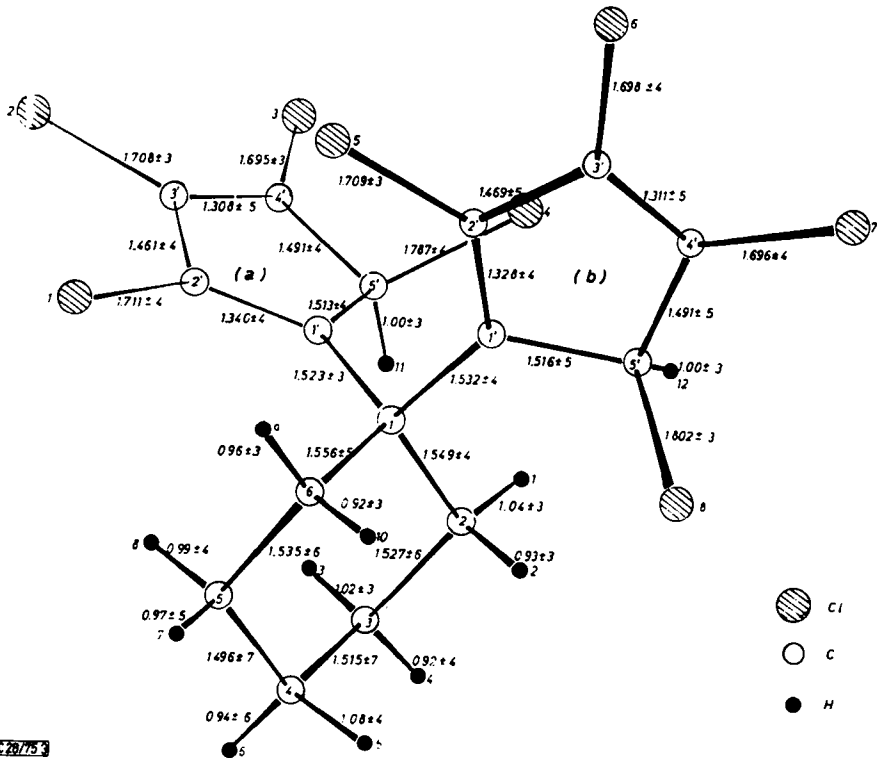


Abb. 3. Atomabstände

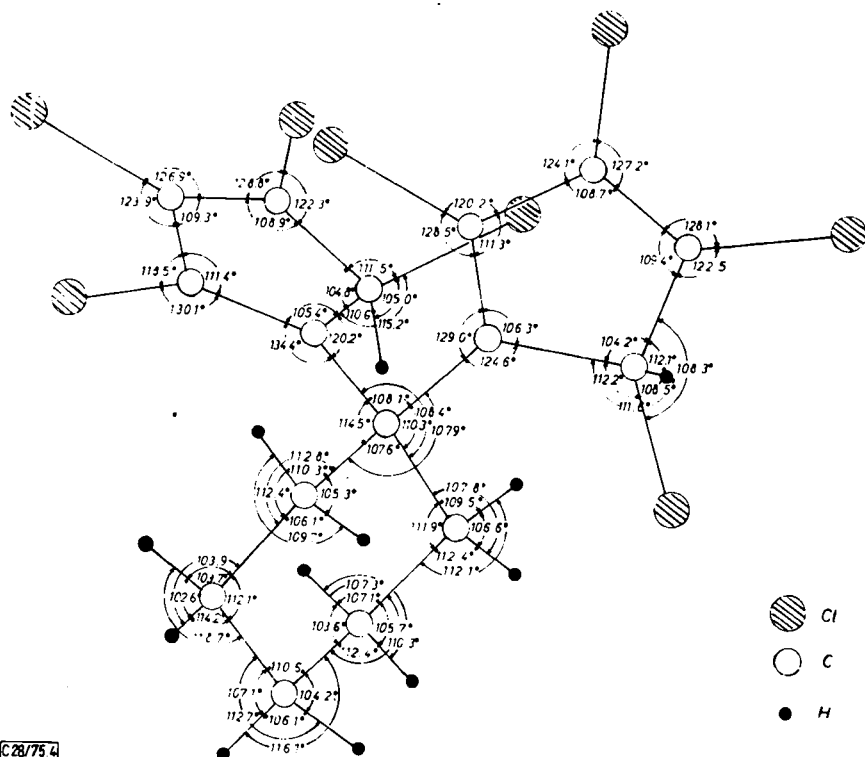


Abb. 4. Winkel im Molekül

Die Cyclopentadienylgruppe (a) ist um die 1–1'-Bindung um einen Winkel von 13.5° aus der Normalstellung herausgedreht, bei der Gruppe (b) beträgt diese Verdrillung 38.2° (s. Tab. 2). Dadurch wird erreicht, daß die Ebene der Gruppe (a) fast senkrecht auf der Ebene der Gruppe (b) steht.

Tab. 2. Winkel zwischen Ebenen

Ebene 1 aus $C^{1'}$ (a), C^2 (a), $C^{3'}$ (a), $C^{4'}$ (a), $C^{5'}$ (a), Cl^1 , Cl^2 , Cl^3
 Ebene 2 aus $C^{1'}$ (b), C^2 (b), $C^{3'}$ (b), $C^{4'}$ (b), $C^{5'}$ (b), Cl^6 , Cl^7 , Cl^8
 Ebene 3 aus C^1 , C^1 (a), C^1 (b)
 Ebene 4 aus C^1 , C^2 , C^6

Ebene 1	Ebene 2	Winkel
1	2	89.2°
1	3	76.5°
1	4	51.3°
2	3	51.8°
2	4	62.5°
3	4	87.0°

Von besonderem Interesse ist die Verteilung der Doppelbindungen in den Cyclopentadienylgruppen; sie liegen zwischen $C^{1'}-C^{2'}$ und $C^{3'}-C^{4'}$. Daher muß der vollständige Name der Verbindung 1,1-Bis(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclopentadienyl)cyclohexan lauten. Eine genauere Betrachtung der beobachteten Abstände zeigt systematische Verschiebungen, die in Tab. 3 zusammengestellt sind.

Tab. 3. Äquivalente Abstände im Molekül

a. Bindungen in den Cyclopentadienylgruppen:			
	Gruppe (a)	Gruppe (b)	Mittelwert
Doppelbindungen:			
$C^{3'} - C^{4'}$	1.308 ± 5	1.311 ± 5	1.310
$C^{1'} - C^{2'}$	1.340 ± 4	1.328 ± 4	1.334
Einfachbindungen:			
$C^{2'} - C^{3'}$	1.461 ± 4	1.469 ± 5	1.465
$C^{4'} - C^{5'}$	1.491 ± 4	1.491 ± 5	1.491
$C^{5'} - C^{1'}$	1.513 ± 4	1.516 ± 5	1.515
b. C-Cl-Bindungen:			
$C^{2'} - Cl$	1.711 ± 4	1.709 ± 3 }	1.707
$C^{3'} - Cl$	1.708 ± 3		
$C^{4'} - Cl$	1.695 ± 3	1.696 ± 4	1.696
$C^{5'} - Cl$	1.787 ± 4	1.802 ± 3	1.795
c. Bindungen im Cyclohexan:			
$C^1 - C^2$	1.549 ± 4	$C^2 - C^3$	1.527 ± 6
$C^1 - C^6$	1.556 ± 5	$C^3 - C^4$	1.515 ± 7
	$\underline{1.552}$	$C^5 - C^6$	1.535 ± 6
			$\underline{1.531}$
		$C^4 - C^5$	1.496 ± 7
			$\underline{1.506}$

Die Doppelbindungen in den Cyclopentadienylgruppen unterscheiden sich deutlich, die Bindung $3' - 4'$ liegt mit 1.310 \AA nahe bei dem Wert für partielle Dreifachbindung (1.309 \AA); dagegen ist die Doppelbindung $1' - 2'$ mit 1.334 \AA normal (1.337 \AA)⁴⁾.

Die dazwischen liegende Einfachbindung $2' - 3'$ ist verkürzt, wie es bei benachbarten Dreifachbindungen vorkommt. Die gegenüberliegenden Einfachbindungen sind leicht verkürzt, die der kurzen Doppelbindung benachbarte ist wiederum kürzer als die andere.

Während sich die C-Cl-Bindungen, die an Doppelbindungen grenzen, innerhalb der üblichen Werte bewegen, ist der Abstand $C^{5'} - Cl$ mit 1.795 \AA gegenüber dem Normalwert von 1.767 \AA etwas zu groß.

Eine weitere systematische Abweichung läßt sich im Cyclohexan beobachten, die Bindungen werden umso kürzer, je ferner sie den Cyclopentadienylgruppen liegen.

Für die Überlassung der Kristalle möchten wir Herrn Prof. Dr. K. Hartke, Marburg, Fachbereich für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie, sehr herzlich danken. Unser besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Phys. M. Gomm für die Durchführung der Diffraktometermessungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Ermöglichung der Messungen.

Experimenteller Teil

Geeignete Kristalle wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn hergestellt. Die Integralintensitäten wurden mit einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer von der Fa. Hilger & Watts gemessen.

Aus den 5888 Meßwerten wurde durch Mittelung ein Satz von 2935 *F*-Werten für die folgenden Rechnungen gebildet. Alle Rechnungen wurden auf der Anlage PDP 11/45 am Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die Meßdaten stehen auf Anfrage zur Verfügung.

⁴⁾ International Tables for X-Ray Cryst., Bd. III, Kynoch Press, Birmingham 1962.