

## Die Struktur eines hochgespannten 2-Buten-1,4-dions

Hans Jörg Lindner\* und Brigitte Kitschke

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 27. September 1977

Die Struktur des 3,3,3',3',6,6,6',6'-Octamethyl-4,4'-bi(1-thiacycloheptyliden)-5,5'-dions (**3**) wurde röntgenkristallographisch bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit den Gitterkonstanten  $a = 17.59$ ,  $b = 19.29$ ,  $c = 12.10$  Å,  $Z = 8$ . Das 2-Buten-1,4-dionsystem ist stark gespannt. Die beiden Carbonylgruppen stehen nahezu senkrecht auf der verdrillten zentralen Doppelbindung.

### The Structure of a Highly Strained 2-Butene-1,4-dione

The structure of 3,3,3',3',6,6,6',6'-octamethyl-4,4'-bi(1-thiacycloheptylidene)-5,5'-dione (**3**) has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in the space group *Pbca* with  $a = 17.59$ ,  $b = 19.29$ ,  $c = 12.10$  Å,  $Z = 8$ . The 2-butene-1,4-dione moiety is highly distorted. The two carbonyl groups are nearly perpendicular to the twisted central double bond.

Bei der Reaktion des Cyclobutadienderivates **1**<sup>1)</sup> mit Sauerstoff erhielten *Krebs* und Mitarbeiter mehrere Oxidationsprodukte, deren Konstitution nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte<sup>2)</sup>. Während eine der Verbindungen durch Röntgenstrukturanalyse als Cyclopropenderivat **2**<sup>3)</sup> identifiziert wurde, konnten wir für ein zweites Produkt die Struktur **3** ermitteln (Abb. 1<sup>4)</sup>).

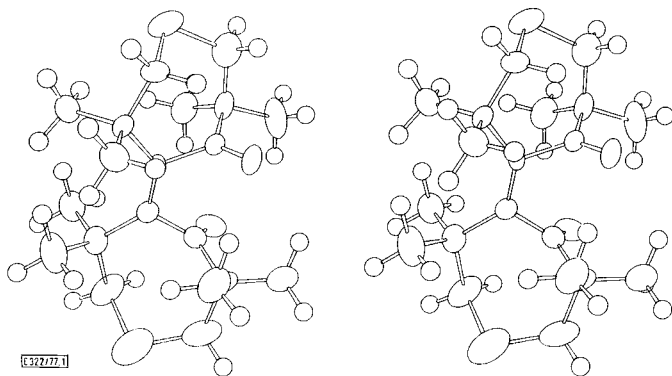


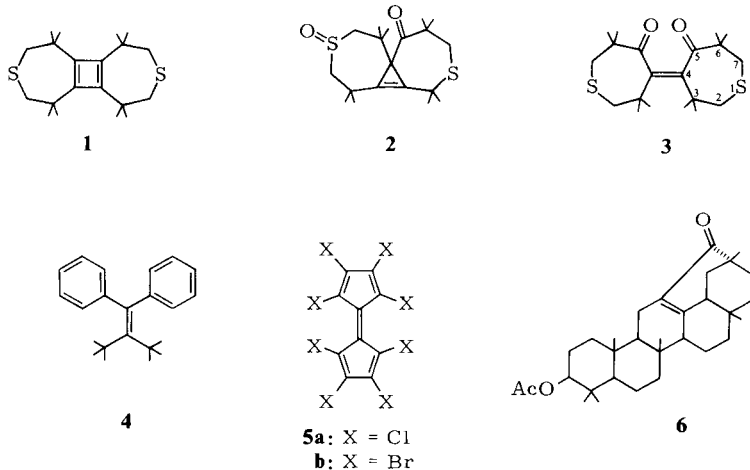
Abb. 1. Molekülbild von **3**

<sup>1)</sup> H. Kimling und A. Krebs, *Angew. Chem.* **84**, 952 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 932 (1972).

<sup>2)</sup> A. Krebs, zur Veröff.

<sup>3)</sup> K. H. Klaska und R. Klaska, unveröffentlicht.

<sup>4)</sup> C. K. Johnson, ORTEP, a FORTRAN Crystallographic Plot Program, ORNL-3794 (revised), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.



Die Verbindung **3** enthält eine *cis*-2-Buten-1,4-dion-Einheit, die durch die angegliederten großen Alkylgruppen großer sterischer Belastung ausgesetzt ist, die sich in den Bindungslängen und -winkeln (Abb. 2) und in den Torsionswinkeln im Bereich der zentralen Doppelbindung (Abb. 3) darstellt. Die Doppelbindung ist mit 1.358 Å länger

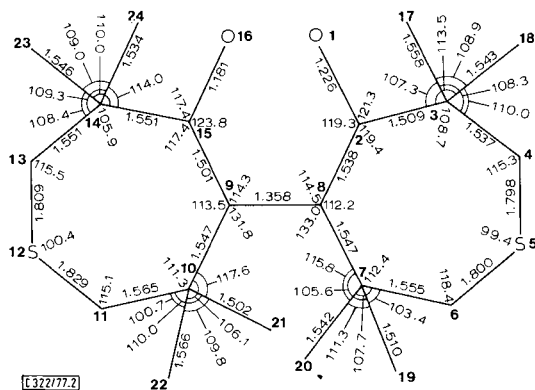


Abb. 2. Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° in **3**, Standardabweichungen  $\sigma_r = 0.006 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_\alpha = 0.6^\circ$

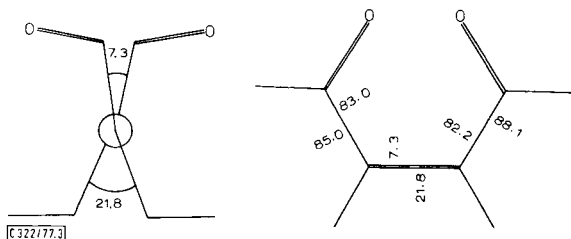


Abb. 3. Torsionswinkel im Bereich der zentralen Doppelbindung

als in ungespannten Systemen wie z. B. in Ethylen mit 1.338 Å<sup>5)</sup>. Andere hochgespannte verdrillte Doppelbindungen weisen ähnliche, zum Teil größere Bindungslängen auf, z. B. 1,1-Di-*tert*-butyl-2,2-diphenylethylen (**4**) mit 1.36 Å<sup>6)</sup> oder Octabromfulvalen (**5b**) mit 1.38 Å<sup>7)</sup>. Die Bindungswinkel auf der Seite der Alkylsubstituenten sind auf über 130° aufgeweitet. Besonders drastisch zeigt sich die Spannung in den Torsionswinkeln. Die beiden Carbonylgruppen stehen fast senkrecht auf der Doppelbindung; dadurch ist die Konjugation mit der Doppelbindung unmöglich. Der Torsionswinkel ist auf der Seite der Alkylsubstituenten mit 22° größer als der auf der Seite der Carbonylgruppen mit 7°. Die Verdrillung erreicht damit zwar nicht die Werte wie in **4** oder in Octachlorfulvalen **5a** (36.2°<sup>7)</sup> und Octabromfulvalen **5b** (38.5°<sup>8)</sup>. Die einseitige Belastung macht sich aber bei **3** ähnlich wie im *trans*-Cycloocten (Torsionswinkel C–C=C–C 136°, H–C=C–H 175° nach Messung<sup>9)</sup> und Berechnungen<sup>10, 11)</sup> und in dem Triterpen **6** (Torsionswinkel 21 und 31°<sup>12)</sup> in Knickungen an den Kohlenstoffatomen der Doppelbindungen bemerkbar. Für die Spannung sind vor allem die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen in  $\alpha$ -Stellung (C(19)···C(21) 3.444 Å, C(20)···C(21) 3.543 Å, C(20)···C(22) 3.440 Å) zur zentralen Doppelbindung verantwortlich. Die Bindungslängen und -winkel im Bereich der siebengliedrigen Ringe stimmen weitgehend mit den bei **1** gemessenen Werten<sup>13)</sup> überein. Einflüsse der Packung auf die Konformation des Moleküls im Kristall konnten nicht beobachtet werden. Alle nächsten intermolekularen Abstände entsprechen van-der-Waals-Abständen.

### Röntgenstrukturanalyse

*Kristalldaten:* farblose Rhomben, C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, rel. Molmasse 368.6, Raumgruppe *Pbca*, Gitterkonstanten  $a = 17.59(1)$ ,  $b = 19.29(1)$ ,  $c = 12.10(1)$  Å,  $V_{EZ} = 4103$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_{ber} = 1.112$  gcm<sup>-3</sup>.

*Intensitätsmessung:* 2101 Reflexe wurden mit monochromatisierter Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418$  Å) an einem Weissenberg-Diffraktometer vermessen. 1737 Reflexe mit  $|F| \geq 3\sigma_F$  wurden zur Aufklärung und Verfeinerung der Struktur verwendet.

*Strukturbestimmung und Verfeinerung:* Die Struktur wurde durch direkte Methoden bestimmt und durch Least-squares-Rechnungen verfeinert. Dabei wurden für die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden aus den Lagen der schweren Atome berechnet und nicht verfeinert. Es wurde ein *R*-Faktor von 0.080 erreicht<sup>14)</sup>. Die Parameter sind in Tab. 1 zusammengestellt.

<sup>5)</sup> M. J. S. Dewar und H. N. Schmeising, *Tetrahedron* **11**, 96 (1960).

<sup>6)</sup> A. Mugnoli und M. Simonetta, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** **1976**, 1831.

<sup>7)</sup> H. L. Ammon, G. L. Wheeler und I. Agranat, *Tetrahedron* **29**, 2695 (1973).

<sup>8)</sup> H. L. Ammon, L. Fallon, R. West und V. N. M. Rao, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 2407 (1974).

<sup>9)</sup> E. H. Traetteberg, *Acta Chem. Scand., Ser. B.* **29**, 29 (1975).

<sup>10)</sup> N. L. Allinger und J. T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5734 (1972).

<sup>11)</sup> O. Ermer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 604 (1974).

<sup>12)</sup> W. E. Thiessen, H. A. Levy, W. G. Dauben, G. H. Beasley und D. A. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4312 (1971).

<sup>13)</sup> H. Irngartinger und H. Rodewald, *Angew. Chem.* **86**, 783 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 740 (1974).

<sup>14)</sup> G. Sheldrick, SHELX-76, ein Programm zur Röntgenstrukturanalyse, Version am Rechenzentrum der THD, unveröffentlicht. – Die Temperaturfaktoren der Atome im Bereich S5 und S12 sind deutlich größer als die der übrigen Gerüstatome, wobei für S12 die größten Werte gefunden wurden; ein Hinweis auf große Schwingungen oder statistische Fehlorderungen in diesen Regionen.

Tab. 1. Parameter; Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern angeben  
1a. Koordinaten

1b. Temperaturfaktoren in der Form  $T = \exp[-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)]$ , alle Wasserstoffe:  $U = 0.08 \text{ \AA}^2$

| Atom  | x          | y          | z          | Atom | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|-------|------------|------------|------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C 1   | 0,4691(11) | 0,4469(11) | 0,3956(15) | C 1  | 0,3379(11)      | 0,3466(16)      | 0,3411(15)      | 0,0049(21)      | -0,0171(19)     | -0,0160(17)     |
| C 2   | 0,4415(12) | 0,4553(12) | 0,3297(16) | C 2  | 0,3268(16)      | 0,3283(15)      | 0,3276(10)      | 0,0020(27)      | -0,0030(26)     | -0,0025(17)     |
| C 3   | 0,4651(12) | 0,4620(12) | 0,2195(17) | C 3  | 0,3276(17)      | 0,3673(23)      | 0,3423(12)      | 0,0089(19)      | -0,0015(27)     | -0,0031(16)     |
| C 4   | 0,4595(13) | 0,5116(13) | 0,2182(18) | C 4  | 0,3184(16)      | 0,3671(22)      | 0,3643(16)      | 0,0076(14)      | 0,0005(17)      | -0,0025(23)     |
| S 5   | 0,3766(11) | 0,4620(11) | 0,2265(12) | S 5  | 0,0967(10)      | 0,0412(11)      | 0,3677(11)      | 0,0156(15)      | -0,0050(16)     | -0,0007(15)     |
| C 6   | 0,3642(12) | 0,3704(12) | 0,3570(16) | C 6  | 0,3517(22)      | 0,0256(17)      | 0,3606(11)      | 0,0012(13)      | -0,0031(29)     | 0,0047(15)      |
| C 7   | 0,3171(12) | 0,5334(12) | 0,4115(16) | C 7  | 0,3279(15)      | 0,0338(16)      | 0,3300(15)      | 0,0067(25)      | -0,0015(23)     | 0,0044(13)      |
| C 8   | 0,3591(12) | 0,4285(12) | 0,3682(15) | C 8  | 0,0173(13)      | 0,0000(15)      | 0,0260(19)      | 0,0000(23)      | 0,0000(15)      | -0,0031(12)     |
| C 9   | 0,3412(12) | 0,3701(12) | 0,3665(15) | C 9  | 0,3333(16)      | 0,0293(16)      | 0,3334(13)      | 0,0018(24)      | -0,0027(21)     | 0,0038(12)      |
| C 10  | 0,3263(12) | 0,3315(12) | 0,3715(15) | C 10 | 0,3385(18)      | 0,0410(20)      | 0,3388(17)      | -0,0011(28)     | -0,0023(25)     | -0,0175(16)     |
| C 11  | 0,2761(13) | 0,3618(13) | 0,3571(17) | C 11 | 0,0743(25)      | 0,0042(22)      | 0,3688(17)      | 0,0158(31)      | -0,0286(16)     | -0,0327(21)     |
| S 12  | 0,2154(11) | 0,2670(11) | 0,4762(12) | S 12 | 0,1188(11)      | 0,3478(17)      | 0,3836(17)      | 0,0214(13)      | -0,0157(13)     | -0,0327(7)      |
| C 13  | 0,4154(14) | 0,2123(12) | 0,4622(15) | C 13 | 0,1055(40)      | 0,0364(21)      | 0,0731(19)      | 0,0076(24)      | -0,0225(15)     | 0,0001(23)      |
| C 14  | 0,4447(13) | 0,2667(12) | 0,4363(17) | C 14 | 0,3565(12)      | 0,0456(23)      | 0,3683(12)      | 0,0103(30)      | -0,0131(33)     | 0,0116(17)      |
| C 15  | 0,4065(12) | 0,2231(12) | 0,3264(15) | C 15 | 0,3364(17)      | 0,0330(19)      | 0,3663(11)      | -0,0057(31)     | -0,0030(25)     | -0,0042(18)     |
| C 16  | 0,4207(12) | 0,2117(12) | 0,2451(16) | C 16 | 0,0726(15)      | 0,0468(18)      | 0,0386(12)      | -0,0059(27)     | 0,0040(27)      | 0,0136(15)      |
| C 17  | 0,3709(12) | 0,4623(14) | 0,1773(15) | C 17 | 0,3358(22)      | 0,1213(18)      | 0,3824(23)      | -0,0015(56)     | 0,0316(34)      | 0,0131(25)      |
| C 18  | 0,3635(12) | 0,4632(12) | 0,1318(17) | C 18 | 0,3565(12)      | 0,0731(20)      | 0,3046(15)      | 0,0100(39)      | -0,0025(36)     | -0,0076(22)     |
| C 19  | 0,3175(13) | 0,4644(12) | 0,5758(17) | C 19 | 0,0516(21)      | 0,0302(22)      | 0,3525(17)      | -0,0046(32)     | 0,0056(26)      | -0,0001(18)     |
| C 20  | 0,2374(12) | 0,5114(12) | 0,3626(16) | C 20 | 0,3365(18)      | 0,3570(22)      | 0,3662(11)      | -0,0073(32)     | -0,0056(35)     | 0,0327(17)      |
| C 21  | 0,2138(12) | 0,3466(11) | 0,4652(17) | C 21 | 0,0516(23)      | 0,0815(32)      | 0,0665(18)      | -0,0056(15)     | 0,0222(36)      | -0,0320(24)     |
| C 22  | 0,2208(12) | 0,3603(11) | 0,2621(16) | C 22 | 0,0577(20)      | 0,0561(24)      | 0,3505(14)      | -0,0107(33)     | -0,0052(32)     | -0,0189(17)     |
| C 23  | 0,3366(12) | 0,2813(12) | 0,4134(16) | C 23 | 0,0695(13)      | 0,0726(30)      | 0,0712(15)      | -0,0020(46)     | -0,0175(44)     | 0,0323(27)      |
| C 24  | 0,4394(12) | 0,3225(12) | 0,5465(17) | C 24 | 0,3664(27)      | 0,0480(29)      | 0,0672(117)     | 0,0118(41)      | -0,0143(40)     | -0,0137(26)     |
| H 41  | 0,5054     | 0,5767     | 0,2752     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 42  | 0,4764     | 0,5752     | 0,1262     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 43  | 0,3273     | 0,6103     | 0,4468     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 47  | 0,4277     | 0,5908     | 0,4288     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 111 | 0,2152     | 0,2292     | 0,7400     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 112 | 0,2113     | 0,2485     | 0,2874     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 121 | 0,4262     | 0,1475     | 0,3423     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 132 | 0,4464     | 0,1846     | 0,5054     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 171 | 0,5435     | 0,4702     | 0,0510     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 172 | 0,5282     | 0,3864     | 0,1738     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 173 | 0,5744     | 0,4666     | 0,2266     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 181 | 0,3987     | 0,4356     | 0,1572     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 182 | 0,3887     | 0,4444     | 0,1261     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 183 | 0,4064     | 0,4406     | 0,0910     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 191 | 0,2783     | 0,4462     | 0,5527     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 192 | 0,2888     | 0,4530     | 0,2683     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 193 | 0,3635     | 0,4589     | 0,5766     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 221 | 0,1552     | 0,4767     | 0,3766     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 232 | 0,2474     | 0,2220     | 0,2753     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 203 | 0,2173     | 0,5650     | 0,2963     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 211 | 0,2465     | 0,3305     | 0,5431     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 212 | 0,1631     | 0,1195     | 0,4654     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 213 | 0,2037     | 0,4018     | 0,4730     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 221 | 0,2110     | 0,4255     | 0,2862     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 222 | 0,1666     | 0,3321     | 0,3616     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 223 | 0,2508     | 0,3562     | 0,1967     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 231 | 0,5412     | 0,2821     | 0,3286     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 232 | 0,5630     | 0,2845     | 0,4773     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 233 | 0,5563     | 0,3521     | 0,4027     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 241 | 0,3818     | 0,3272     | 0,5772     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 242 | 0,4509     | 0,3750     | 0,5212     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H 243 | 0,4732     | 0,3007     | 0,4193     |      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |

Die Rechnungen zu dieser Arbeit wurden im Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt durchgeführt. Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Krebs für die Überlassung der Kristalle sowie seine Anregungen bei der Erstellung des Manuskripts und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Sachbeihilfe.