

DIE STRUKTUR EINES ZYKLISCHEN DIALLENS

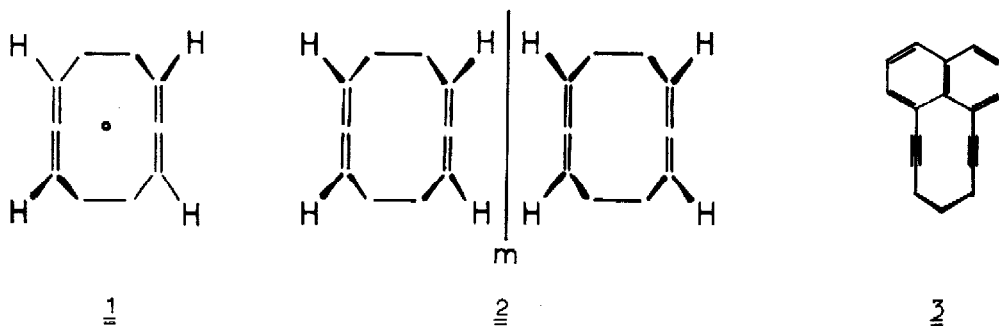
Hermann Irngartinger und Hans-Ulrich Jäger

Institut für Organische Chemie der Universität

D-69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W.-Germany

(Received in Germany 9 August 1976; received in UK for publication 17 August 1976)

Im Rahmen unserer Strukturuntersuchungen über sterisch gespannte organische Zyklen ¹⁾ sowie im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über kumulierte Bindungssysteme ²⁾ bestimmten wir die Kristallstruktur des Cyclodecetetraens-(1,2,6,7) 1. Die Kristalle ³⁾ mit einem Schmp. von 36°C wurden durch Sublimation gewonnen. Sie kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (a=6.172, b=5.837, c=12.122 Å; β=112.49°; D_{ber.}=1.09 g·cm⁻³). An Hand von Diffraktometerdaten (Mo-Kα-Strahlung; Graphitmonochromator; sinθ/λ < 0.663) konnte die Struktur mit direkten Methoden gelöst werden. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome und isotropen für die H-Atome ergab einen endgültigen R-Wert von 0.052.



Da 1 auf einem kristallographischen Symmetriezentrum liegt, kann es nur in der meso-Form 1 vorliegen. Damit wird die auf chemischem Wege getroffene Zuordnung ⁴⁾ von 1 endgültig bestätigt und die racemische Form 2 ausgeschlossen. Das Molekül besitzt eine stufenförmige Konformation mit einem Höhenunterschied der beiden parallel zueinander verlaufenden Allengruppen

von 1.55 Å. Daher erreichen die an sich kurzen transannularen Kontakte zwischen den sp^2 - und sp -C-Atomen der Allengruppen (Abb.1) nicht die Extremwerte, wie sie im analogen Zehning 3 mit ausgeprägt koplanarer Anordnung von zwei parallelen Acetylgruppen zwischen den sp -C-Atomen ($C \cdots C$ 2.795 und 2.917 Å) gefunden wurden ⁵⁾. Immerhin führen die intramolekularen, abstoßenden Wechselwirkungen an der Allengruppe zu einer Abweichung von 6.0° aus der linearen Anordnung und zu einer Aufweitung der übrigen Bindungswinkel (Abb.1).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ihre Unterstützung.

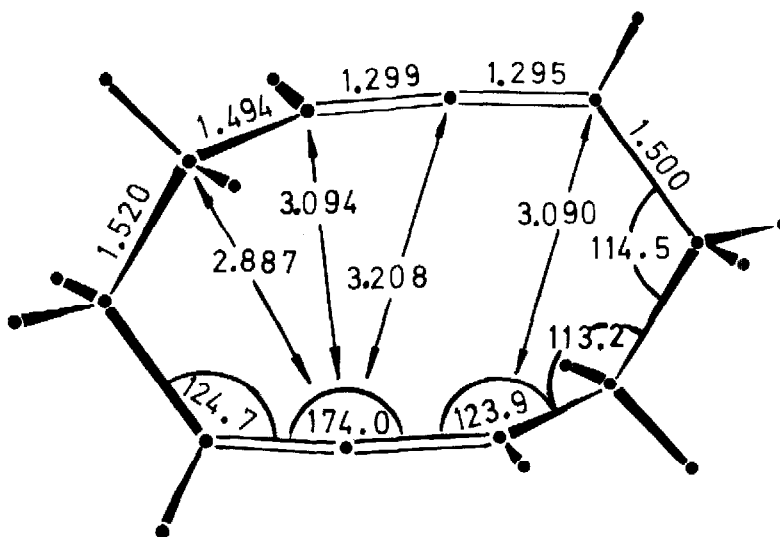


Abb. 1. Die molekularen Parameter von 1.

Literatur

- 1) H. Irngartinger, Chem. Ber. 106, 2796 (1973).
- 2) H. Irngartinger und H.-U. Jäger, Angew. Chem. im Druck.
- 3) Die Synthese erfolgte nach: L. Skattebol, Acta Chem. Scand. 17, 1683(1963).
- 4) E.V. Dehmlow und G.C. Ezimora, Tetrahedron Letters 1970, 4047.
- 5) H. Irngartinger und A.E. Jungk, Chem. Ber. im Druck.