

## KRISTALL- UND MOLEKULARSTRUKTUR VON TETRAKIS(1-METHYLCYCLOPROPYL)ETHYLEN

Jürgen Deuter, Hans Rodewald und Hermann Irgartinger\*  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, Germany

Thomas Loerzer und Wolfgang Lüttke  
Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen  
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen, Germany

Summary: X-ray analysis of tetrakis(1-methylcyclopropyl)ethylene has revealed that the double bond is twisted by  $19.7^\circ$  and the double bond length is elongated to 135.3 pm.

In den letzten Jahren sind intensive Versuche unternommen worden, sterisch gehinderte Olefine herzustellen und ihre Struktureigenschaften zu ermitteln<sup>1)</sup>. Das erklärte Ziel war dabei, bis zur molekularen Toleranzgrenze, d.h. bis zum Tetra-tert-butylethylen **1** vorzudringen. Diesem - bisher noch nicht erreichten - Ziel kommt bislang das Tetrakis(1-methylcyclopropyl)ethylen **2**<sup>2)</sup> am nächsten.

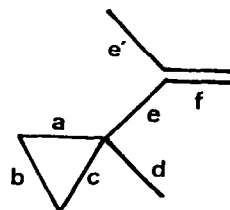
Bei der Strukturuntersuchung<sup>2a)</sup> von **2** ergaben IR- und Raman-Spektren, daß **2** im Kristall und in der Lösung in ein und derselben nicht-zentrosymmetrischen Konformation vorliegt. Aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren war zu entnehmen, daß dem Molekül  $D_2$ -Symmetrie zukommt und daß es im Rahmen seiner sterischen Möglichkeiten eine begrenzte innere Beweglichkeit besitzt.

Um diese Befunde zu überprüfen und zu präzisieren, wurde nunmehr eine Kristallstrukturanalyse<sup>3)</sup> durchgeführt. Danach zeigt **2** im Kristall eindeutig  $D_2$ -Symmetrie; die durchschnittliche Abweichung der C-Atome von den symmetriebedingten Positionen beträgt nur 0.3 %, die der H-Atome nur 0.8 %. Einander entsprechende Bindungslängen sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Alle intermolekularen Abstände sind größer als die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien; die Konformation von **2** wird somit allein durch innermolekulare, d.h. sterische Faktoren und nicht durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen bestimmt.

Die Strukturdaten im einzelnen sind aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Tab. 1. Gemittelte CC-Bindungslängen [pm] und CCC-Bindungswinkel [°] von **2**

a	152.4	ab	59.9	cd	115.9
b	149.4	ac	59.1	ce	120.6
c	150.6	ad	113.8	de	117.9
d	151.9	ae	115.7	ef	124.1
e	151.4	bc	61.0	ee'	111.9
f	135.3				



Besonders bemerkenswert an der Struktur von **2** ist die deutliche Deformation der Doppelbindungsgeometrie als Folge der gegenseitigen räumlichen Behinderung der vier Methylcyclopropylgruppen. Das Doppelbindungssystem weicht stark von der coplanaren Anordnung der C-Atome ab. Die Torsionswinkel C1-C17-C18-C5 und C9-C18-C17-C13 entlang der Doppelbindung betragen  $19.5(1)^\circ$  und  $19.9(1)^\circ$ . Soweit Röntgenstrukturanalysen durchgeführt wurden, ist Verbindung **2** von den bisher bekannten, rein aliphatisch alkylsubstituierten, sterisch gehinderten Alkenen an der Doppelbindung am stärksten tordiert (Tab. 2). Außer der Torsion bewirken die intramolekularen abstoßenden Wechselwirkungen auch eine Dehnung der Doppelbindung von **2** auf 135.3 pm (Tab. 2). Zum Vergleich beträgt der Bindungsabstand im kristallisierten, unsubstituierten Ethen  $131.3 \text{ pm}^4$ .

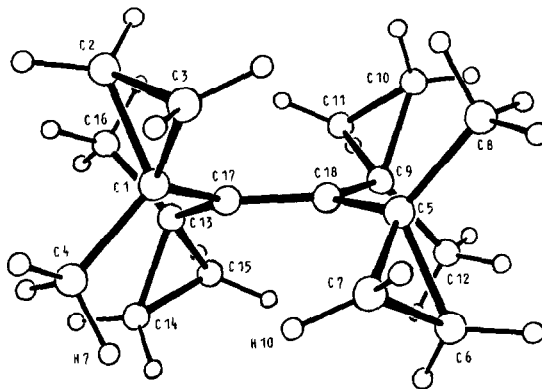



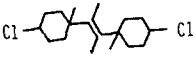
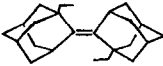

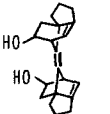
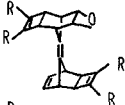
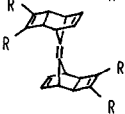
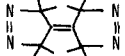

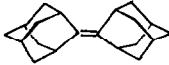
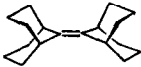
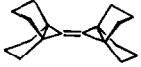
Abb. 1. Molekülstruktur von **2**

Die sterische Spannung wird durch die kurzen nichtbindenden C...C- und H...H-Kontakte verursacht. Die Kontakte zwischen den jeweils cis-*vicinal* benachbarten Gruppen sind kürzer als zwischen den geminal benachbarten. Dies ist der Grund für die Verlängerung und Tordierung der Doppelbindung. Die Atome C17 sowie C18 sind mit ihren direkt gebundenen C-Atomen innerhalb der Fehlergrenzen planar angeordnet; eine Pyramidalisierung<sup>5)</sup> der  $sp^2$ -C-Atome findet also nicht statt.

Die intramolekularen Abstoßungseffekte führen auch zur Dehnung der Dreiringbindungen C1-C2, C5-C6, C9-C10, C13-C14 (im Mittel 152.4 pm) im Vergleich zu den chemisch äquivalenten Bindungen C1-C3 usw. (150.6 pm). Die 1...3-Abstände ausgehend von C2 (C2...C4 usw. (257.2 pm) und C2...C17 usw. (254.7 pm)) sind kürzer als die entsprechenden Abstände an C3 (C3...C4 usw. (262.4 pm) und C3...C17 usw. (256.5 pm); jeweils gemittelte Werte) und führen daher zur Dehnung von C1-C2 usw.. Die unterschiedlichen 1...3-Kontakte wiederum sind bedingt durch kurze Abstände der cis-*vicinal*en Gruppen (C3...C7: 301.3 pm und C11...C15: 301.6 pm; H7...H10 usw.: 226 pm). Vinylgruppen am Dreiring führen bei bisektierter Orientierung zu einer Verkürzung der distalen Dreiringbindung<sup>6)</sup>. In unserem Fall sind die Cyclopropanringe alle gegenüber der Doppelbindung um  $66.5^\circ$  aus dieser für die Konjugation günstigen Orientierung tordiert. Daher ist kein bzw. nur ein schwacher konjugativer Effekt zu beobachten (Bindungslänge der distalen Bindung: 149.4 pm).

Die Daten der Alkene von Tab. 2 belegen, daß eine Steigerung der Gruppenhäufung schließlich zu einer Torsion der Doppelbindung führt. Die größere Aufspreizung der  $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ -Winkel in den tert-Butylgruppen von **1**<sup>7)</sup> im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln in **2** läßt erwarten, daß die Doppelbindungstorsion von **1** wesentlich über diejenige von **2** ( $19.7^\circ$ ) hinausgeht. Die Kraftfeldrechnung von BURKERT<sup>7)</sup> sagt einen Torsionswinkel von  $42^\circ$  voraus.

Tab.2. Torsionswinkel bzw. Verdrillungswinkel und C=C-Bindungslängen von Alkenen mit vier sterisch anspruchsvollen, aliphatischen Alkylsubstituenten.

Molekül	Nr.	Torsionswinkel, Verdrillungswinkel	C=C- Bindungslänge [pm]	Lit.
	2	19.7°	135.3	
	3	16.0°	135.3	(8)
	4	12.3°	135.8	(9)
	5	11.8°	134.9	(10)
	6	8.3°	130.2	(11)
	7 (R: CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	5.4°	131.4	(12)
	8 (R: CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	5.4°	131.3	(12)
	9	0.0°	135.6	(13)
	10	0.0°	134.7	(14)
	11	0.0°	133.6	(15)
	12	0.0°	132.4	(16)
	13	0.0°	130.7	(17)

## Literatur und Anmerkungen

- (1) a) Übersicht: A.Greenberg und J.F.Liebman, *Strained Organic Molecules*, S. 108 ff. Academic Press, New York (1978); T.T.Tidwell, *Tetrahedron* **34**, 1855 (1978); b) D.H.R.Barton, F.S.Guziec und I.Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1974**, 1794; c) T.G.Back, D.H.R.Barton, M.R.Britten-Kelly und F.S.Guziec, *Ibid.* **1976**, 2079; d) G.A.Olah und G.K.Surya Prakash, *J. Org. Chem.* **42**, 580 (1977); e) F.S.Guziec und C.J.Murphy, *Ibid.* **45**, 2890 (1980); f) E.R.Cullen, F.S.Guziec und C.J.Murphy, *Ibid.* **47**, 3563 (1982); g) J.E.Gano, R.H.Wettach, M.S.Platz und V.P.Senthilnathan, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2326 (1982); h) H.-O.Kalinowski, E.Röcker und G.Maier, *Org. Magn. Res.* **21**, 64 (1983); i) D.Lenoir und H.Burghard, *J. Chem. Research (S)* **1980**, 396; j) E.R.Cullen, F.S.Guziec, M.I.Hollander und C.J.Murphy, *Tetrahedron Lett.* **22**, 4563 (1981); k) A.Krebs, W.Rüger und W.-U.Nickel, *Ibid.* **22**, 4937 (1981); l) D.Lenoir, H.R.Seikaly und T.T.Tidwell, *Ibid.* **23**, 4987 (1982); m) A.Krebs, W.Born, B.Kaletta, W.-U.Nickel und W.Rüger, *Ibid.* **24**, 4821 (1983); n) A.Krebs, W.Rüger, B.Ziegenhagen, M.Hebold, I.Hardtke, R.Müller, M.Schütz, M.Wietzke und M.Wilke, *Chem. Ber.* **117**, 277 (1984).
- (2) a) T.Loerzer, R.Gerke und W.Lüttke, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5861 (1983); b) G.Böhrer und R.Knorr, *Ibid.* **25**, 3675 (1984).
- (3) Kristallographische Daten:  $a=843.6(2)$ ,  $b=865.8(2)$ ,  $c=1211.0(2)$  pm,  $\alpha=75.54(2)^\circ$ ,  $\beta=68.95(2)^\circ$ ,  $\gamma=68.82(2)^\circ$ ; Triklone Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $Z=2$ ;  $D(\text{ber})=1.06 \text{ Mg/m}^3$  bei  $-100^\circ \text{ C}$ .  
Meßtemperatur:  $-100^\circ \text{ C}$ , Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator,  $\sin \theta/\lambda < 6.6/\text{nm}$ , 3670 unabhängige Reflexe (davon 2877 beobachtet nach  $F_0^2 > 3\sigma(F_0^2)$ ).  
Strukturlösung: MULTAN<sup>18</sup>; Verfeinerung: C anisotrop, H isotrop,  $R=0.039$ <sup>19</sup>.
- (4) G.J.H.van Nes und A.Vos, *Acta Cryst.* **B 35**, 2593 (1979).
- (5) K.N.Houk in "Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing  $\pi$  Electrons" von W.H.Watson, S. 1, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, Florida (1983).
- (6) F.H.Allen, *Acta Cryst.* **B 36**, 81 (1980).
- (7) U.Burkert, *Tetrahedron* **37**, 333 (1981).
- (8) D.Mootz, *Acta Cryst.* **B 24**, 839 (1968).
- (9) D.Lenoir, R.M.Frank, F.Cordt, A.Gieren und V.Lamm, *Chem. Ber.* **113**, 739 (1980).
- (10) T.Pilati und M.Simonetta, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1977**, 1435.
- (11) P.Warner, S.-C.Chang, D.R.Powell und R.A.Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5125 (1980).
- (12) K.-H.Lehr, J.Werp, H.Bingmann, C.Krüger und H.Prinzbach, *Chem. Ber.* **115**, 1835 (1982).
- (13) R.J.Bushby, M.D.Pollard und W.S.Mc Donald, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3851.
- (14) G.Casalone, T.Pilati und M.Simonetta, *Tetrahedron Lett.* **21**, 2345 (1980).
- (15) S.C.Swen-Walstra und G.J.Visser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 82.
- (16) W.H.Watson, D.A.Grossie und I.F.Taylor, *Acta Cryst.* **B 38**, 3159 (1982).
- (17) P.Warner, S.-C.Chang, D.R.Powell und R.A.Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **22**, 533 (1981).
- (18) P.Main, S.J.Fiske, S.E.Hull, L.Lessinger, G.Germain, J.-P.Declercq und M.M.Woolfson, "Multan 11/82 - a System of Computer Programs for the automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data", University of York, York, England (1982).
- (19) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51134, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

(Received in Germany 6 September 1984)