

# Die Molekülstruktur des Cyclooctins $C_8H_{12}$

JOACHIM HAASE

Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Karlsruhe \*

und ADOLF KREBS

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg, Heidelberg

(Z. Naturforsch. 26 a, 1190—1193 [1971]; eingegangen am 4. Mai 1971)

Die Molekülstruktur des Cyclooctins wurde mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen bestimmt. Dabei ergaben sich die in Tab. 1 zusammengestellten Strukturdaten, die im Zusammenhang mit anderen molekülphysikalischen Untersuchungen am Cyclooctin diskutiert werden.

## Einleitung

Wir verfolgen mit der Strukturbestimmung stark gespannter cyclischer Acetylene und Allene in erster Linie folgende Ziele:

1. Die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen geometrischen Molekülparametern (Bindungslängen und Winkeln) und der Ringspannung.
2. Korrelation von Struktur und Reaktivität dieser Systeme bei Additionsreaktionen.

Als erste Verbindung wurde das Cyclooctin von uns untersucht. Cyclooctin ist das kleinste isolierbare, unsubstituierte cyclische Acetylen. Der Wert der Hydrierungswärme<sup>1</sup>, Reaktivität und spektroskopische Messungen<sup>2</sup> zeigen, daß die Ringspannung im Cyclooctin wesentlich größer ist als in höheren Homologen.

## Strukturbestimmung

Vom Cyclooctin wurde die Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen mit dem Gasdiffraktographen KD-G2<sup>3</sup> bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV und zwei verschiedenen Kameralängen, 500 und 250 mm, aufgenommen. Die photographischen Aufnahmen wurden unter folgenden Bedingungen gemacht: Temperatur der Gaseinlaßdüse:  $T_{\text{Probe}} \sim 120^\circ\text{C}$ . Druck in der Beugungsanlage bei geschlossener Düse:  $p_0 \sim 10^{-6}$  Torr, Druck in der Beugungsanlage während des Experimentes:  $p_e \sim 10^{-5}$  Torr.

Über eine Eichbeugung an ZnO wurde die Wellenlänge der Elektronen bestimmt, es ergaben sich für beide Kameralängen folgende Werte:

$$\begin{aligned}\lambda_{500} &= 0,049052 \pm 0,000008 \text{ \AA}, \\ \lambda_{250} &= 0,048829 \pm 0,000012 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

\* Sonderdruckanforderungen an die derzeitige Anschrift: D-7500 Karlsruhe-21, Hertzstr. 16, Bau 35.

<sup>1</sup> A. KREBS, in: H. VIEHE, Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York 1969, S. 1031.

Die bei den einzelnen Kameralängen erfaßten Streuwinkelbereiche betrugen:

$$\begin{aligned}D_{500}: & 1,6 \text{ \AA}^{-1} \leq s \leq 17 \text{ \AA}^{-1}, \\ D_{250}: & 11,3 \text{ \AA}^{-1} \leq s \leq 31 \text{ \AA}^{-1},\end{aligned}$$

wobei  $s = 4\pi/\lambda \cdot \sin \frac{1}{2} \vartheta$  ist.

Die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion  $sM(s)$  wurde nach dem üblichen Datenaufbereitungsprozeß (siehe z. B. <sup>4</sup>) erhalten. Abbildung 1a zeigt diese Funktion neben der in Abb. 1b gezeigten theoretischen Intensitätsfunktion für das schließlich erhaltene Molekülmodell.

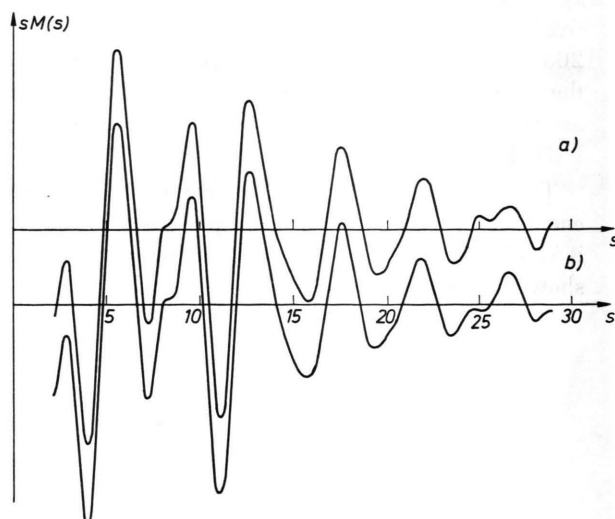


Abb. 1. Intensitätsfunktion  $sM(s)$  für Cyclooctin. a) Experimentell, b) theoretisch nach Gl. (2) unter Verwendung der Molekülparameter nach Tab. 1.  $s = 4\pi \lambda^{-1} \sin(\frac{1}{2} \vartheta)$ .

<sup>2</sup> A. KREBS, Tetrahedron Letters 43, 4511 [1968].

<sup>3</sup> W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenk. 74, 84 [1966].

<sup>4</sup> H. OBERHAMMER, Z. Naturforsch. 25 a, 1497 [1970].



Aus der modifizierten molekularen Intensitätsfunktion erhält man unter Anwendung einer Fourier-Sinus-Transformation die experimentelle Radialverteilungsfunktion:

$$RVF_{\text{exp}}(r) = \int_0^{s_{\text{min}}} s \cdot M_{\text{theo}}(s) \cdot e^{-bs^2} \sin(sr) ds + \int_{s_{\text{min}}}^{s_{\text{max}}} s \cdot M_{\text{exp}}(s) \cdot e^{-bs^2} \sin(sr) ds. \quad (1)$$

In der Formel geben  $s_{\text{min}}$  und  $s_{\text{max}}$  die Grenzen der im Experiment erhaltenen Streuwinkel an, die Konstante  $b$  wurde so gewählt, daß  $\exp\{-b s_{\text{max}}^2\} = 0,1$  ist. Im experimentell nicht erfaßten Streuwinkelbereich ( $0 \leq s \leq 1,6 \text{ \AA}^{-1}$ ) wurde die Intensitätsfunktion durch eine Modellrechnung nach folgender Formel ergänzt:

$$M_{\text{theo}}(s) = \frac{\sum_{i \neq j} |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)) \cdot \exp\{-l_{ij}^2 s^2/2\} \sin s r_{ij} / (s r_{ij})}{\sum_i [f_i^2(s) - S_i(s)/s^4]}, \quad (2)$$

wobei die in der Gleichung verwendeten Größen die übliche Bedeutung (siehe z. B. <sup>4</sup>) haben. Die theoretische Radialverteilungsfunktion wurde ebenfalls ermittelt. Zu ihrer Berechnung wurden die Strukturparameter (Bindungslängen und Winkel) sowie die Schwingungsamplituden solange variiert, bis zwischen experimenteller und theoretischer Radialverteilungsfunktion befriedigende Übereinstimmung erzielt wurde. Ungenauigkeiten in der angenommenen Untergrundstreuung wurden durch Rücktransformation der Bereiche  $0 \leq r < 1 \text{ \AA}$  und  $r > 5,5 \text{ \AA}$  der experimentellen Radialverteilungsfunktion beseitigt. Diese Ungenauigkeiten lassen sich aus der experimentellen und theoretischen Radialverteilungsfunktion dann bestimmen, wenn in den genannten Bereichen dieser beiden Kurven keine hinreichende Übereinstimmung der Funktionswerte vorliegt. Man kann im vorliegenden Fall die beiden oben angegebenen  $r$ -Wertbereiche zur Rücktransformation verwenden, da das untersuchte Molekül an diesen Stellen keine Atomabstände aufweist, die in der Radialverteilungsfunktion Maxima hervorrufen würden.

In Abb. 2 sind die experimentelle und theoretische Radialverteilungsfunktion dargestellt. Weiterhin zeigt die Abbildung noch die Differenzkurve dieser beiden Funktionen, wie sie sich für das endgültige Molekülmodell ergibt. In der Abbildung sind auch die einzelnen Atomabstände des Kohlenstoff-Ringsystems durch Striche markiert. Die nicht näher bezeichneten Maxima der Radialverteilungsfunktion gehören zu Kohlenstoff-Wasserstoff- und Wasserstoff-Wasserstoff-Abständen, auf deren Markierung in der Abbildung verzichtet wurde.

Mit den, wie oben beschrieben, erhaltenen vorläufigen Molekülparametern wurde dann die endgültige Struktur nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MkF-Analyse) bestimmt.

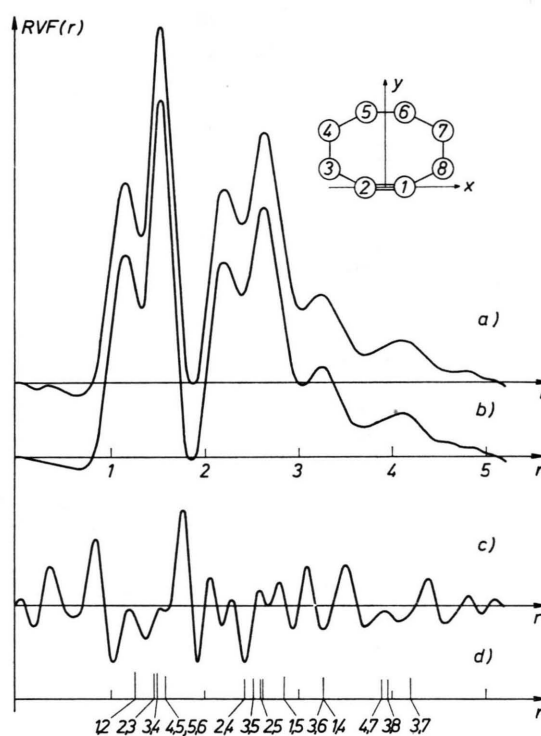


Abb. 2. Radialverteilungsfunktion für Cyclooctin. a) Experimentell, b) theoretisch, c) Differenzkurve  $RVF(\text{exp}) - RVF(\text{theor})$ , der Maßstab der Kurve c ist um den Faktor 10 gegenüber dem Maßstab der Kurven a und b vergrößert. d) Angabe der Lage der einzelnen C...C-Abstände im Cyclooctin. Die Bezeichnung der Atome des Moleküls ist oben rechts aus der schematischen Darstellung zu entnehmen.

Im Verlauf der Strukturbestimmung zeigte es sich, daß im Modell folgende Kohlenstoffatome in einer Ebene angeordnet sind (Numerierung siehe Abb. 2): 4-3-2-1-7-8, nur die Atome 5 und 6 liegen außerhalb dieser Ebene. Bei der Durchführung der MkF-Analyse konnten die beiden Bindungslängen  $C_4-C_5$  und  $C_5-C_6$  nicht als unabhängige Para-

meter verwendet werden, da zwischen ihnen sehr starke Korrelation besteht.

Es wurden im Rahmen der MkF-Analyse in verschiedenen Schritten alle 13 geometrischen Parameter variiert. Von den 18 Schwingungsamplituden, die zur Modellbeschreibung benutzt worden sind, wurden nur 8 im MkF-Rechengang verfeinert, die restlichen 10 Werte wurden während der Analyse konstant gehalten.

In Tab. 1 sind die sich ergebenden Strukturparameter zusammengestellt, wobei zur Nomenklatur wieder auf Abb. 2 verwiesen wird. Tabelle 2 gibt schließlich die Koordinaten der einzelnen Atome des Moleküls an. Das zur Beschreibung des Molekülmodells verwendete Koordinatensystem ist ebenfalls

Tab. 1. Zusammenstellung der geometrischen Molekülparameter und der Schwingungsamplituden des Cyclooctins.

	<i>r</i>	<i>l</i>
C <sub>2</sub> - C <sub>1</sub>	1,232 ± 0,006 Å	0,045 ± 0,006 Å
C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub>	1,459 ± 0,012 Å	
C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	1,491 ± 0,009 Å	0,071 ± 0,006 Å
C <sub>4</sub> - C <sub>5</sub>	1,584 ± 0,009 Å	
C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	1,584 ± 0,009 Å	0,090 ± 0,008 Å
C <sub>3</sub> - H	1,052 ± 0,007 Å	
C <sub>4</sub> - H	1,100 ± 0,007 Å	
C <sub>5</sub> - H	1,100 ± 0,007 Å	
∠ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	158,5 ± 0,9°	
∠ C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	110,1 ± 0,7°	
∠ C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	110,3 ± 0,9°	
∠ HCH	108,0 ± 0,5°	
∠ C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	109,6 ± 0,7°	wurde aus den obigen Werten errechnet

Tab. 2. Zusammenstellung der Koordinaten des Cyclooctins. Werte in Å.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C <sub>1</sub>	0,6159	0	0
C <sub>2</sub>	-0,6159	0	0
C <sub>3</sub>	-1,9738	0,5347	0
C <sub>4</sub>	-1,9403	2,0253	0
C <sub>5</sub>	-0,5495	2,5254	-0,5706
C <sub>6</sub>	0,5495	2,5254	0,5706
C <sub>7</sub>	1,9403	2,0253	0
C <sub>8</sub>	1,9738	0,5347	0
H(9)	2,4888	0,1924	0,8511
H(10)	2,4888	0,1924	-0,8511
H(11)	2,7601	2,4166	0,6204
H(12)	2,0798	2,4013	-1,0243
H(13)	0,2291	1,8663	1,3910
H(14)	0,6610	3,5422	0,9751
H(15)	-0,6610	3,5422	-0,9751
H(16)	-0,2291	1,8663	-1,3910
H(17)	-2,0798	2,4013	1,0243
H(18)	-2,7601	2,4166	-0,6204
H(19)	-2,4888	0,1924	0,8511
H(20)	-2,4888	0,1924	-0,8511

in Abb. 2 eingetragen. Die Stellung der Wasserstoffatome ist im Modell so festgelegt, daß eine Ebene, die zwei Wasserstoffatome und ein Kohlenstoffatom enthält, senkrecht auf einer Ebene durch jeweils drei Kohlenstoffatome steht und den entsprechenden Bindungswinkel der Kohlenstoffatome halbiert. Der Bindungswinkel ∠ HCH ergibt sich zu 108°.

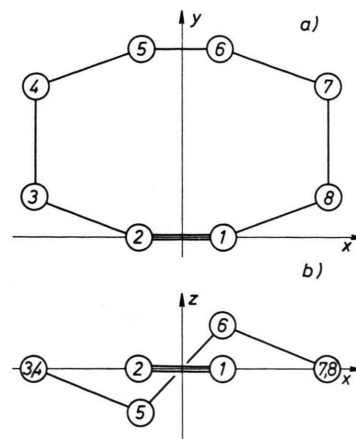


Abb. 3. a) Projektion der Atome des Kohlenstoffringes des Cyclooctins in die *x-y*-Ebene. b) Projektion in die *x-z*-Ebene.

Abbildung 3 zeigt zwei Projektionen der Atome im Cyclooctin auf die *x-y*-Ebene und auf die *x-z*-Ebene. In Abb. 4 ist noch eine stereoskopische Darstellung des Cyclooctins wiedergegeben.

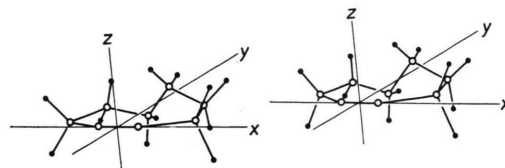




Abb. 4. Stereoskopische Darstellung des Cyclooctins.  
● Wasserstoffatome, ○ Kohlenstoffatome.

## Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 3 zeigt einen Vergleich der Werte für die Länge der Dreifachbindung in verschiedenen Acetylenen. Dabei ergibt sich, daß diese Bindung im Cyclooctin mit 1,232 Å länger als die bisher bekannten Dreifachbindungen in Acetylenen ist. Der Bindungswinkel ∠ C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> ist mit 158,5° wesentlich kleiner als bei bisher untersuchten Acetylenen. An der der Dreifachbindung benachbarten Einfachbindung ist gegenüber den für diese Bindung ebenfalls in Tab. 3 angegebenen Werten keine signifikante Änderung zu bemerken. Die Verlängerung

Tab. 3. Zusammenstellung von  $C\equiv C$ -Bindungslängen in verschiedenen Acetylenen. In der Tabelle sind auch die Bindungslängen für die der Dreifachbindung benachbarten  $C-C$ -Bindungen angegeben.

	$C-C \equiv [\text{\AA}]$	$C \equiv C [\text{\AA}]$
$H_3C-C \equiv C-H$	1,459	1,206
$H_3C-C \equiv C-Cl$	1,458	1,207
$(H_3C-C \equiv C)_2$	1,452	1,210
$HC \equiv C-CH=CH_2$	1,431	1,208
$(CH_3)_3C-C \equiv C-H$	1,498	1,210
$(CH_3)_3C-C \equiv C-Cl$	1,468	1,210
$CH_3C \equiv C-CH_3$	1,467	1,213
	1,475	1,208
	1,459	1,232

der Dreifachbindung kann ihre Ursache in einer durch die Winkeldeformation an den Atomen  $C_1$  bzw.  $C_2$  hervorgerufenen Änderung der Hybridisierung haben.

Die starke Deformation der Bindungswinkel an der Acetylengruppierung erklärt sowohl die hohe Intensität der  $C\equiv C$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum als auch das sehr hohe Dipolmoment des Cyclooctins von  $\mu = 1,31 \text{ D}$ <sup>5</sup> (zum Vergleich: Cyclononin  $\mu = 1,09 \text{ D}$ ). Für die übrigen Bindungswinkel im Ringsystem ergeben sich Werte, die wenig vom Tetraederwinkel abweichen. Demgegenüber stehen Werte für die Bindungslängen  $C_3-C_4$  von 1,491 Å und  $C_4-C_5$  bzw.  $C_5-C_6$  von 1,584 Å, die erst im Zusammenhang mit weiteren Messungen an ähnlichen Systemen diskutiert werden können.

Die Ringspannung des Cyclooctins wird nach der vorliegenden Strukturbestimmung durch die Verlängerung der Dreifachbindung, durch Deformation der Winkel an der Dreifachbindung und durch die Änderung der  $C-C$ -Abstände  $C_3-C_4$ , sowie  $C_4-C_5$  bzw.  $C_5-C_6$  aufgenommen.

Die hier angegebene Struktur des Cyclooctins bezüglich des Kohlenstoffgerüsts ist in guter Überein-

stimmung mit Ergebnissen von NMR-spektroskopischen Untersuchungen am 4,4,7,7-Tetramethylcyclooctin<sup>2</sup>.

Versucht man nun unter Verwendung von Werten für die Kraftkonstanten der einzelnen deformierten Parameter<sup>6</sup> die Energiebeiträge zu berechnen, die aus der Änderung der geometrischen Molekülparameter gegenüber den Werten dieser Parameter für bekannte Verbindungen resultieren, so ergeben sich im einzelnen folgende Werte:

Für die Verlängerung der Dreifachbindung	2,4 kcal/Mol,
für die Winkeldeformation bei $C_1$ und $C_2$	1,6 kcal/Mol,
für die Verkürzung der Bindung $C_3-C_4$	2,6 kcal/Mol,
für die Verlängerung der Bindungen $C_4-C_5$ ; $C_5-C_6$	3,8 kcal/Mol,
für die Abstoßung der Wasserstoffatome der Methylengruppen an den Atomen $C_3$ und $C_4$	2,6 kcal/Mol
	13,0 kcal/Mol.

Zusammen ergibt sich ein Wert von ca. 13 kcal/Mol, der in guter Übereinstimmung mit den Messungen ist, bei denen sich eine Differenz der Werte der Hydrierungswärmen von Cyclooctin und Cyclodecin von ca. 12,6 kcal/Mol ergibt. Bei der Wahl des Cyclodecins als Vergleichssubstanz wurde angenommen, daß die zusätzlichen Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen in den hydrierten Verbindungen (Cyclooctan und Cyclodecan) innerhalb der Näherung der oben durchgeführten Betrachtungen gleich sind<sup>7</sup>.

Das angegebene Modell für die Struktur des Cyclooctins liefert somit eine plausible Erklärung für die experimentell gefundene Differenz der Hydrierungswärmen des  $C_8H_{12}$  und des Cyclodecins.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit, sowie Herrn Prof. W. ZEIL für die Überlassung der Elektronenbeugungsanlage KD-G2 zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen.

<sup>5</sup> J. HAASE, H. KIMLING u. A. KREBS, unveröffentlicht.

<sup>6</sup> G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Van Nostrand Comp., New York 1964.

<sup>7</sup> E. ELIEL, Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill, New York 1962, S. 189.