

Die Molekülstruktur des 3.3.6.6-Tetramethyl-1-thiacycloheptins ($C_{10}H_{16}S$)

JOACHIM HAASE

Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Karlsruhe

und ADOLF KREBS

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg, Heidelberg

(Z. Naturforsch. 27 a, 624–627 [1972]; eingegangen am 24. Dezember 1971)

The Molecular Structure of 3.3.6.6-Tetramethyl-1-thiacycloheptine

Die Molekülstruktur des 3.3.6.6-Tetramethyl-thiacycloheptins wurde mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung, die in Tab. 1 zusammengestellt sind, werden im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Strukturbestimmung des Cyclooctins diskutiert.

Einleitung

In Weiterführung der von uns verfolgten Strukturbestimmung an stark gespannten cyclischen Acetylenen und Allenen¹ wird hier über die Struktur des 3.3.6.6-Tetramethyl-1-thiacycloheptins berichtet. $C_{10}H_{16}S$ wurde als erstes Siebenringacetylen von KREBS und KIMLING² isoliert und spektroskopisch untersucht. In einer Reihe von Umsetzungen zeigte es sich, daß $C_{10}H_{16}S$ wesentlich reaktiver ist als Cyclooctin³.

Strukturbestimmung

Die Winkelverteilung der am $C_{10}H_{16}S$ gestreuten Elektronen wurde mit dem Gasdiffraktographen KD-G2⁴ bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV und zwei verschiedenen Kameralängen $D_1 = 500$ mm und $D_2 = 250$ mm aufgenommen. Die photographischen Aufnahmen wurden unter den nachstehend genannten Bedingungen gemacht:

$$T_{\text{Probe}} \sim 120^\circ \text{C}.$$

Druck in der Beugungsanlage bei geschlossener Einlaßdüse: $p_0 \sim 10^{-6}$ Torr, Druck in der Beugungsanlage während des Experimentes $p_e \sim 2 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen wurde durch eine Eichbeugung an ZnO bestimmt. Es ergaben sich hierbei folgende Werte:

$$\begin{aligned}\lambda_{500} &= 0,048930 \pm 0,000023 \text{ \AA}, \\ \lambda_{250(I)} &= 0,048851 \pm 0,000048 \text{ \AA}, \\ \lambda_{250(II)} &= 0,048872 \pm 0,000046 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. HAASE, Zentrum Chemie – Physik – Mathematik der Universität Ulm, Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstraße 16, Bau 35.

Für die einzelnen Kameralängen wurden jeweils folgende Winkelbereiche erfaßt:

$$\begin{aligned}D 500: & 1,4 \text{ \AA}^{-1} < s < 17 \text{ \AA}^{-1}, \\ D 250: & 9 \text{ \AA}^{-1} < s < 33 \text{ \AA}^{-1},\end{aligned}$$

wobei $s = (4 \pi / \lambda) \cdot \sin(\vartheta/2)$ ist.

Die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion $s \cdot M(s)$ wurde nach dem üblichen Datenaufbereitungsprozeß (siehe z. B.⁵) erhalten. Es hat sich bei der Auswertung der Photoplaten gezeigt, daß die Intensitätsfunktionen für die Kameralänge $D = 250$ mm bei größeren s -Werten für verschiedene Photoplaten geringe Unterschiede zeigen, die von apparativen Gegebenheiten herrühren. Aus diesem Grund wurden zwei Auswertungen parallel durchgeführt, bei denen einmal eine Kombination der Intensitätsfunktionen $M[500 + 250 \text{ (I)}]$ und einmal $M[500 + 250 \text{ (II)}]$ benutzt worden sind. Dabei sind die beiden verwendeten Funktionen für $D = 250$ mm Kameralänge diejenigen, die maximale Unterschiede der Intensitätswerte aufweisen. Im folgenden werden diese Parallelauswertungen mit I und II bezeichnet.

Aus der modifizierten molekularen Intensitätsfunktion erhält man durch Anwendung einer Fourier-sin-Transformation die experimentelle Radialverteilungsfunktion, aus der die Informationen über die Molekülgeometrie entnommen werden können. Gleichung (1) gibt die Formel für die Radialverteilungsfunktion (RVF) wieder:

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



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Dabei geben s_{\min} und s_{\max} die Grenzwerte der im Experiment erhaltenen Streuwinkel an; b wird so gewählt, daß $\exp\{-b s_{\max}^2\} \leq 0,1$ ist. Im experimentell nicht erfaßten Streuwinkelbereich ($0 < s < 1,4 \text{ \AA}^{-1}$) ergänzt man die Intensitätsfunktion durch Werte, die aus einer Modellrechnung nach folgender Gl. (2) resultieren:

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

Die Bedeutung der einzelnen in Gl. (2) verwendeten Größen ist bei OBERHAMMER⁵ gegeben. Im Rahmen der Strukturbestimmung wird auch die theoretische Radialverteilungsfunktion nach einer Gl. (1) ähnlichen Formel berechnet. Zum Verfahren der Untergrundverbesserung für die experimentelle Intensitätsfunktion siehe¹.

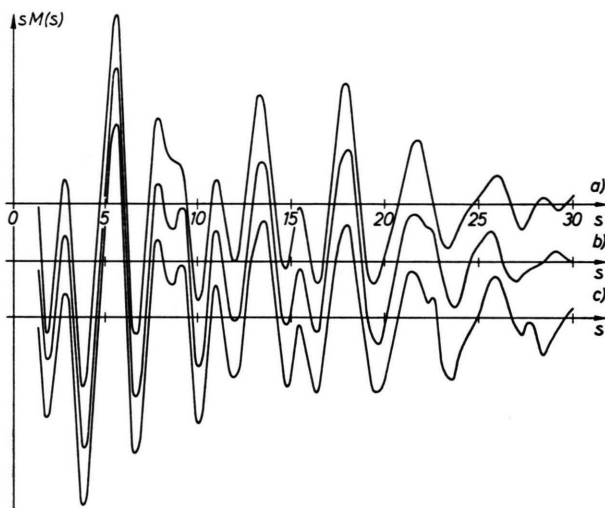


Abb. 1. Intensitätsfunktion $sM(s)$ für C₁₀H₁₆S. a) Theoretisch nach Gl. (2) unter Verwendung der Molekülparameter nach Tab. 1; b) experimentell (I); c) experimentell (II).

Abbildung 1 zeigt die theoretische Intensitätsfunktion für das endgültig erhaltene Molekülmodell sowie die experimentellen Intensitätsfunktionen I und II. In Abb. 2 sind die theoretische und die beiden experimentellen Radialverteilungsfunktionen I und II dargestellt. Daneben zeigt die Abbildung noch eine schematische Darstellung des Moleküls sowie die Lage der Kohlenstoff-Kohlenstoff- und der Kohlenstoff-Schwefel-Abstände im Molekül. Mit den aus der RVF-Analyse erhaltenen Molekülparametern (Abstände und Schwingungsamplituden) wurde dann die endgültige Struktur nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MkF-Analyse) erstellt, und zwar auch hier wieder für die Funktionen $M(I)$ und $M(II)$ getrennt.

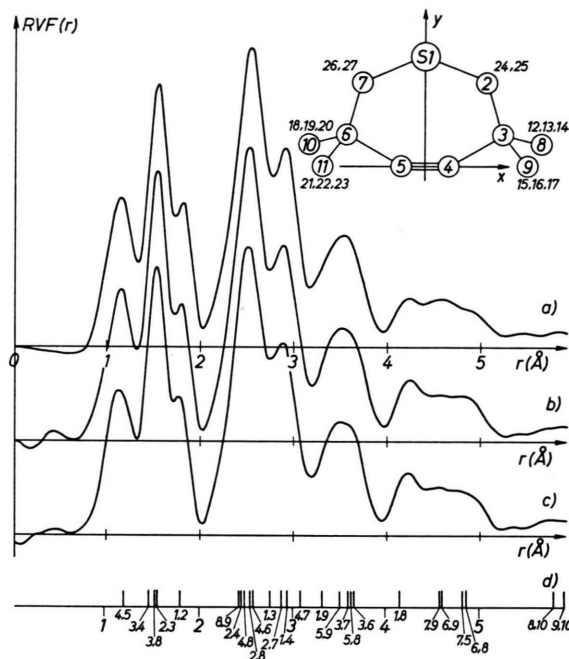
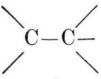


Abb. 2. Radialverteilungsfunktion für C₁₀H₁₆S. a) Theoretisch, b) experimentell (I), c) experimentell (II), d) Angabe der Lage der einzelnen C...C- und C...S-Abstände im Molekül. Die Bezeichnung der Atome des Moleküls ist aus der schematischen Darstellung oben rechts zu entnehmen.

Bei der Durchführung der MkF-Analyse wurden in verschiedenen Schritten 12 geometrische Parameter und 12 Schwingungsamplituden verbessert. Ein geometrischer Parameter ($\angle \text{HCH}$ am Kohlenstoffatom 2) und sechs Schwingungsamplituden wurden während der MkF-Analyse konstant gehalten. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Tab. 1 zusammengestellt, wobei zur Nomenklatur auf das Molekülschema (Abb. 2) verwiesen sei. Die angegebenen Fehler entsprechen den dreifachen Werten der Standardabweichungen. Tabelle 2 gibt die Koordinaten der einzelnen Atome des Moleküls an, wobei das zur Beschreibung des Modells gewählte Koordinatensystem ebenfalls in Abb. 2 angegeben ist. Abbildung 3 gibt die Projektionen des Molekülmodells in die x - y -Ebene und die x - z -Ebene wieder. Abbil-

Tab. 1. Zusammenstellung der geometrischen Molekülparameter und der Schwingungsamplituden des $C_{10}H_{16}S$. Alle Werte in Å. Abstände und Bindungswinkel.

	Auswertung I	Auswertung II
$C \equiv C$	$1,209 \pm 0,009$	$1,209 \pm 0,009$
$\equiv C-C$	$1,475 \pm 0,009$	$1,472 \pm 0,009$
$-C-C-$	$1,558 \pm 0,012$	$1,557 \pm 0,012$
$-C-S-$	$1,816 \pm 0,006$	$1,813 \pm 0,006$
	$1,536 \pm 0,012$	$1,539 \pm 0,012$
$-C-H$	$1,093 \pm 0,007$	$1,093 \pm 0,007$
$-C-H$ H	$1,085 \pm 0,007$	$1,085 \pm 0,007$
$\star C \equiv C-C$	$145,8 \pm 0,7^\circ$	$145,9 \pm 0,7^\circ$
$\star C_2C_3C_4$	$107,8 \pm 1,0^\circ$	$108,0 \pm 1,0^\circ$
$\star SC_2C_3$	$110,2 \pm 1,5^\circ$	$109,8 \pm 1,5^\circ$
$\star C_2SC_7$	$103,8 \pm 1,1^\circ$	$104,2 \pm 1,1^\circ$
$\star H_{24}C_2H_{20}$	107° nicht verfeinert	107° nicht verfeinert
$\star C_6C_3C_9$	$107,8 \pm 1,5^\circ$	$107,4 \pm 1,5^\circ$
$\star C_8C_8H_{12}$	$112,5 \pm 1,0^\circ$	$112,2 \pm 1,5^\circ$
Schwingungsamplituden		
l (4-5)	$0,056 \pm 0,016$	$0,056 \pm 0,016$
l (3-4)	$0,046 \pm 0,016$	$0,046 \pm 0,016$
l (2-3)	$0,058 \pm 0,008$	$0,058 \pm 0,008$
l (1-2)	$0,062 \pm 0,006$	$0,062 \pm 0,006$
l (2-4)	$0,104 \pm 0,013$	$0,104 \pm 0,013$
l (4-6)	0,100 nicht verfeinert	0,100 nicht verfeinert
l (1-4)	$0,099 \pm 0,019$	$0,099 \pm 0,019$
l (1-3)	$0,232 \pm 0,022$	$0,227 \pm 0,025$
l (3-7)	$0,093 \pm 0,010$	$0,091 \pm 0,010$
l (2-7)	$0,047 \pm 0,018$	$0,103 \pm 0,033$
l (1-8)	$0,109 \pm 0,020$	$0,106 \pm 0,020$
l (7-8)	$0,196 \pm 0,050$	$0,201 \pm 0,050$
l (6-8)	$0,248 \pm 0,050$	$0,244 \pm 0,050$
l (8-10)	0,139 nicht verfeinert	0,139 nicht verfeinert
l (C-H)	0,102 nicht verfeinert	0,102 nicht verfeinert
l (C...H)	0,086 nicht verfeinert	0,086 nicht verfeinert
l (H...H)	0,100 nicht verfeinert	0,100 nicht verfeinert
l (C...H)	0,109 nicht verfeinert	0,109 nicht verfeinert

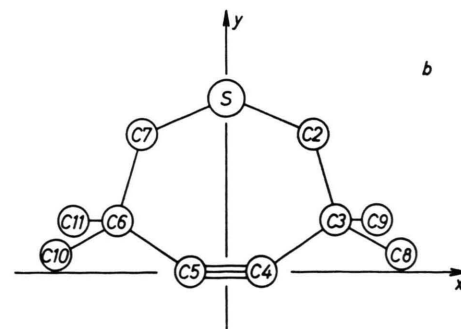
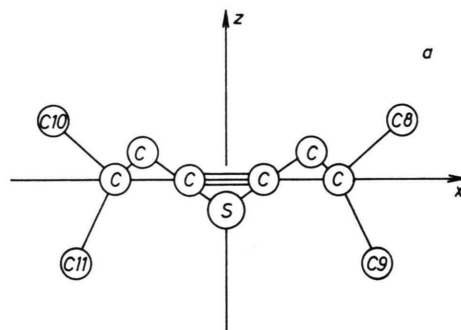
dung 4 schließlich zeigt eine perspektivische Darstellung des $C_{10}H_{16}S$.

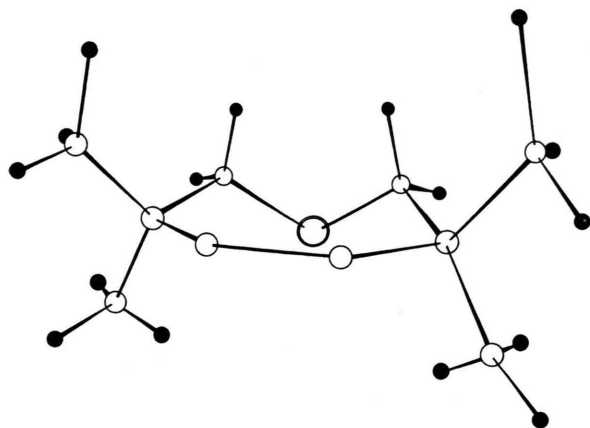
Diskussion der Ergebnisse

In Tab. 3 sind die Daten für die Acetylengruppierung des 3.3.6.6-Tetramethyl-1-thiacycloheptins und des Cyclooctins gegenübergestellt. Im Gegensatz zum Cyclooctin, das den langen $C \equiv C$ -Bindungsabstand aufweist, ist der entsprechende Abstand im $C_{10}H_{16}S$ innerhalb der Fehlergrenzen gegenüber bekannten $C \equiv C$ -Bindungslängen in Dialkylacetylenen nicht verändert. Der Winkel an der $C \equiv C$ -Bindung im

Tab. 2. Zusammenstellung der Koordinaten des $C_{10}H_{16}S$ (Werte in Å).

Atom	x	y	z
S	0,00	2,8279	-0,5447
C2	1,4336	2,2724	0,4199
C3	1,8266	0,8251	0,00
C4	0,6045	0,00	0,00
C5	-0,6045	0,00	0,00
C6	-1,8266	0,8251	0,00
C7	-1,4336	2,2724	0,4199
C8	2,8896	0,2425	0,9481
C9	2,5032	0,8137	-1,3821
C10	-2,8896	0,2425	0,9481
C11	-2,5032	0,8137	-1,3821
H12	2,5481	0,1869	1,9849
H13	3,8098	0,8320	0,9667
H14	3,1894	-0,7728	0,6762
H15	1,8587	1,2060	-2,1729
H16	2,7948	-0,1896	-1,7031
H17	3,4153	1,4152	-1,4126
H18	-2,5481	0,1869	1,9849
H19	-3,8098	0,8320	0,9667
H20	-3,1894	-0,7728	0,6762
H21	-1,8587	1,2060	-2,1729
H22	-2,7948	-0,1896	-1,7031
H23	-3,4153	1,4152	-1,4126
H24	1,1872	2,2884	1,4764
H25	2,2700	2,9404	0,2425
H26	-1,1872	2,2884	1,4764
H27	-2,2700	2,9404	0,2425

Abb. 3. a) Projektion der Atome des $C_{10}H_{16}S$ in die $x-z$ -Ebene, b) Projektion in die $x-y$ -Ebene.

Abb. 4. Perspektivische Darstellung des $C_{10}H_{16}S$.

● Wasserstoffatome; ○ Kohlenstoffatome; ⊙ Schwefelatom.

Tab. 3. Gegenüberstellung der Molekülparameter für die Acetylengruppierung des $C_{10}H_{16}S$ und des Cyclooctins.

	$C_{10}H_{16}S$	Cyclooctin
$C \equiv C$	1,209 Å	1,232 Å
$\equiv C - C$	1,475 Å	1,459 Å
$\angle C \equiv C - C$	145,8°	158,5°

$C_{10}H_{16}S$ weicht um 34,2° von der linearen Anordnung ab, er ist damit um 12,7° kleiner als beim Cyclooctin. Die der Acetylengruppe benachbarte C–C-Bindung ergibt sich als vergleichbar mit ent-

sprechenden Werten in anderen Acetylenen. In der Umgebung des Schwefelatoms ergeben sich keine bemerkenswerten Abweichungen von bekannten Werten der Bindungsverhältnisse (Längen und Winkel) anderer Schwefel enthaltender Verbindungen. Die Stellung der Methylgruppen an den Atomen 3 und 6 (Abb. 2) ist im Modell so festgelegt, daß die Ebene, die das Atom (3) bzw. (6) und die beiden zugehörigen Methylkohlenstoffatome enthält, senkrecht auf der Ebene durch die Atome (2), (3), (4) bzw. (5), (6), (7) steht, und daß diese jeweils senkrecht stehenden Ebenen die zugehörigen Bindungswinkel halbieren. Entsprechendes gilt für die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen (2) und (7).

Die Ringspannung des $C_{10}H_{16}S$ wird nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung im wesentlichen durch die starke Deformation der Winkel an der $C \equiv C$ -Bindung aufgenommen; der hier gefundene Wert des Bindungswinkels von 145,8° ist der bisher kleinste beobachtete für eine C–C \equiv C-Gruppe. Dies begründet offensichtlich in erster Linie die gegenüber Cyclooctin erhöhte Reaktivität des $C_{10}H_{16}S$ in Additionsreaktionen an die $C \equiv C$ -Bindung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. W. ZEIL danken wir für die Überlassung des Elektrendiffraktographen KD-G2 zur Durchführung der experimentellen Untersuchung.

¹ J. HAASE u. A. KREBS, Z. Naturforsch. **26 a**, 1190 [1971].² A. KREBS u. H. KIMLING, Tetrahedron Letters **1970**, 761.³ H. KIMLING, Dissertation, Heidelberg 1971.⁴ W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenkde. **74**, 84 [1966].⁵ H. OBERHAMMER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1497 [1970].