

## Kristallstruktur und Konstitution des Perchlordihydropentalens $\epsilon$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>

J. Haase und P. Widmann

Universität Ulm, Sektion für Elektronen- und  
Röntgen-Beugung \*

(Z. Naturforsch. **28a**, 1536 [1973]; eingegangen am  
26. Juli 1973)

*Crystal structure and constitution of  
perchlordihydropentalene  $\epsilon$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>*

The crystal structure of perchlorodihydropentalene  $\epsilon$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> has been investigated and solved by direct methods. There are two proposed constitutions for the molecule. As a result of the crystal structure analysis the constitution proposed by Katz and Rosenberger<sup>1</sup> has been found to be true.

$\epsilon$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> ist das Endglied einer Umwandlungsreihe von fünf Isomeren, die von Roedig und Mitarb.<sup>2,3</sup> in Würzburg dargestellt und untersucht wurden. Speziell die drei letzten bilden eine thermodynamische Stabilitätsfolge; man erhält nämlich aus Perchlorcyclooctatetraen ( $\gamma$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>) je nach dem Grad des Erhitzen die beiden Perchlordihydropentalene  $\delta$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> und  $\epsilon$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>. Von den sechs Anordnungsmöglichkeiten der Doppelbindungen im Dihydropentalensystem blieb aufgrund der chemischen und spektroskopischen Untersuchungen für  $\delta$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> nur eine übrig. Diese steht im Einklang mit der inzwischen von uns aufgeklärten Kristallstruktur<sup>4</sup>. Dagegen existieren für  $\epsilon$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> bisher die beiden Konstitutionsvorschläge I von Katz und Rosenberger<sup>1</sup> und II von Bonse<sup>3</sup>. Die von uns durchgeführte Kristallstrukturbestimmung ergab nun eine eindeutige Entscheidung zugunsten von I.

$\epsilon$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> besteht aus farblosen, orthorhombischen Kristallen vom Schmelzpunkt 110–111 °C und der kristallographischen Dichte 1,97 g/cm<sup>3</sup>. Als Raumgruppe wurde Pna2<sub>1</sub> ermittelt; die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 10,125 \text{ \AA}$ ,  $b = 17,295 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,297 \text{ \AA}$  enthält vier Formeleinheiten. Es wurden insgesamt 1318 unabhängige Integralintensitäten auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma Siemens AG gemessen und wegen der relativ hohen Absorption bei Cu-

Strahlung nach einem eigenen Programm korrigiert. Zu den weiteren Rechnungen wurde das Programm-System X-RAY in der Fassung von 1971 benutzt. Zur vorläufigen Auswertung wurden nur 326 nicht-verschwindende Intensitäten mit  $\sin \theta \leq 0,60$  herangezogen. Die Phasenberechnung nach dem Unterprogramm PHASE (direkte Methode), unter der speziell dafür gemachten Annahme der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pnma, bei der nur drei Startphasen benötigt werden, und die nachfolgende Berechnung der Elektronendichte lieferten neun unabhängige Maxima. Diese ergaben nach wiederholtem Verfeinern und Auswerten von Differenz-Fourier-Synthesen, unter Zugrundelegung der asymmetrischen Raumgruppe Pna2<sub>1</sub>, die gesuchte Struktur ganz zwangsläufig mit einem *R*-Wert von 0,15. Die An-

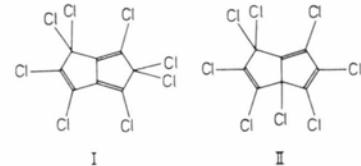


Abb. 1. Bisherige Konstitutionsvorschläge für  $\epsilon$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>.

ordnung der Atomschwerpunkte ist mit Ausnahme der vier Cl-Atome, die paarweise an je ein C-Atom gebunden sind, fast völlig eben, und zwar parallel zur a–b-Ebene. Die vier herausragenden C–Cl-Bindungen nähern mit den jeweils benachbarten C–C-Bindungen recht gut die Hauptrichtungen zweier Tetraeder an. Die Lage der Doppelbindungen ist bereits in diesem Stadium erkennbar. Die Verfeinerung der Struktur wird zur Zeit fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. A. Roedig und Herrn Dr. G. Bonse danken wir für die freundliche Überlassung der untersuchten Substanzen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, ebenso dem Fonds der Chemischen Industrie für bereitgestellte Sachmittel. Sämtliche Rechnungen, einschließlich der Herstellung der Eingabelochstreifen für das Diffraktometer und der Verarbeitung der Ausgabelochstreifen, wurden an der Rechenanlage Univac 1108 der Universität Karlsruhe durchgeführt.

\* Sonderdruckanforderungen an P. Widmann, D-7500 Karlsruhe, Roggenbachstraße 14.

<sup>1</sup> T. Katz u. M. Rosenberger, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 865 [1972].

<sup>2</sup> A. Roeding u. R. Kohlhaupt, Tetrahedron Letters **18**, 1107 [1964].

<sup>3</sup> G. Bonse, Diplomarbeit, Würzburg 1969.

<sup>4</sup> J. Haase u. P. Widmann, in Vorbereitung.