

Kristallstruktur und Konstitution des Perchlordihydropentalens $\delta\text{-C}_8\text{Cl}_8$

J. Haase und P. Widmann

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

(Z. Naturforsch. **28a**, 1737 [1973]; eingegangen
am 29. August 1973)

*Crystal Structure and Constitution of Perchlordihydro-
pentalene $\delta\text{-C}_8\text{Cl}_8$*

The crystal structure of perchlorodihydropentalene $\delta\text{-C}_8\text{Cl}_8$ has been investigated and solved by direct methods. As a result of the crystal structure analysis the constitution of the molecule, proposed by G. Bonse, has been found to be true.

$\delta\text{-C}_8\text{Cl}_8$ ist das vierte Glied einer Umwandlungsreihe von fünf Isomeren, die von Roedig und Mitarbeitern^{1,2} in Würzburg dargestellt und untersucht wurden. Speziell die drei letzten bilden eine thermodynamische Stabilitätsfolge; man erhält nämlich aus Perchlorcyclooctatetraen ($\gamma\text{-C}_8\text{Cl}_8$) je nach dem Grad des Erhitzens die beiden Perchlordihydropentalene $\delta\text{-C}_8\text{Cl}_8$ und $\varepsilon\text{-C}_8\text{Cl}_8$. Von den sechs Anordnungsmöglichkeiten der Doppelbindungen im Dihydropentalensystem blieb aufgrund der chemischen und spektroskopischen Untersuchungen für $\delta\text{-C}_8\text{Cl}_8$ nur eine übrig. Dagegen gab es für $\varepsilon\text{-C}_8\text{Cl}_8$ lange Zeit zwei Konstitutionsvorschläge, bis die von uns durchgeführte Kristallstrukturbestimmung³ zu einer eindeutigen Entscheidung führte. Nun konnte auch die Kristallstruktur des $\delta\text{-C}_8\text{Cl}_8$ von uns aufgeklärt werden und ergab völlige Übereinstimmung mit der von Bonse² vorgeschlagenen Konstitution.

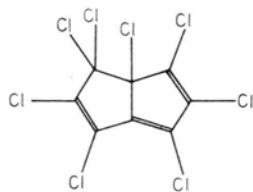


Abb. 1. Konstitutionsvorschlag für $\delta\text{-C}_8\text{Cl}_8$ von Bonse².

$\delta\text{-C}_8\text{Cl}_8$ besteht aus gelben, orthorhomischen Kristallen vom Schmelzpunkt 86 °C und der kristallographischen Dichte 1,95 g/cm³. Als Raumgruppe wurde $\text{Pna}2_1$ ermittelt; die Elementarzelle

mit den Gitterkonstanten: $a = 7,432 \text{ \AA}$, $b = 11,762 \text{ \AA}$, $c = 14,764 \text{ \AA}$ enthält vier Formeleinheiten. Da die untersuchten Kristalle die Gestalt dünner Plättchen hatten und unter Einwirkung der Röntgen-Strahlen rasch sublimierten, war die Gesamtzeit der Messungen klein zu halten. Wie Filmaufnahmen zeigten, konnte dies ohne weiteres durch Beschränkung auf Reflexe mit $\vartheta \leq 50^\circ$ erfolgen. Es wurden insgesamt 669 unabhängige Integralintensitäten auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma Siemens A.-G. gemessen und wegen der relativ hohen Absorption bei Cu-Strahlung nach einem eigenen Programm korrigiert. Zu den weiteren Rechnungen wurde das Programmsystem X-RAY in der Fassung von 1971 benutzt. Zur vorläufigen Auswertung wurden nur 334 nichtverwindende Intensitäten mit $\sin \vartheta \leq 0,62$ 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 acht unabhängige Maxima. Diese ergaben nach wiederholtem Verfeinern und Auswerten von Differenz-Fourier-Synthesen, unter Zugrundelegung der asymmetrischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$, die gesuchte Struktur mit einem R -Wert von 0,14. Die Anordnung der Atomschwerpunkte ist mit Ausnahme zweier Cl-Atome nahezu eben, und zwar parallel zur $b - c$ -Ebene. Die Unebenheit, vor allem im Bereich der drei besonders eng benachbarten Cl-Atome, ist aufgrund des Platzbedarfs dieser Atome (Abb. 1) verständlich. 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, Roggenbachstr. 14.

¹ A. Roedig u. R. Kohlhaupt, Tetrahedron Letters **18**, 1107 [1964].

² G. Bonse, Diplomarbeit, Würzburg 1969.

³ J. Haase u. P. Widmann, Z. Naturforsch. **28a**, 1537 [1973].