

Kristallstruktur und Konstitution des Perchlorcyclooctatetraens (γ -C₈Cl₈)

J. Haase und P. Widmann

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

(Z. Naturforsch. **29 a**, 533 [1974];
eingegangen am 2. Februar 1974)

*Crystal Structure and Constitution of Perchlorcyclo-
octatetraene (γ -C₈Cl₈)*

The crystal structure of perchlorocyclooctatetraene (γ -C₈Cl₈) has been investigated and solved by direct methods. As a result of the crystal structure analysis the constitution of the molecule, derived by Helm, Roedig, Smith and West from spectroscopic measurements, has been found to be true.

Perchlorcyclooctatetraen (γ -C₈Cl₈) ist das dritte Glied einer Umwandlungsreihe von fünf Isomeren, die von A. Roedig und Mitarbeitern^{1,2} in Würzburg dargestellt und untersucht wurden. Die beiden ersten Glieder, Perchlorbicyclooctatrien (α -C₈Cl₈) und Perchlorbenzocyclobuten (β -C₈Cl₈), erhält man durch Dimerisation des thermolabilen Perchlorbutenins bei verschiedenen Temperaturen. α -C₈Cl₈ wandelt sich bei höherer Temperatur oder in Gegenwart von Aluminiumchlorid in β -C₈Cl₈ um, dessen Kristallstruktur³ inzwischen von uns aufgeklärt wurde. Unter Protonenkatalyse dagegen erfährt α -C₈Cl₈ eine Isomerisierung zum γ -C₈Cl₈. Aus diesem entstehen je nach dem Grad des Erhitzens die beiden Perchlor-dihydropentalene δ -C₈Cl₈ und ϵ -C₈Cl₈, deren Kristallstrukturen^{4,5} bereits von uns bestimmt wurden. Nun konnte auch die Kristallstruktur des γ -C₈Cl₈ von uns aufgeklärt werden und ergab völlige Übereinstimmung mit der spektroskopisch ermittelten Konstitution².

γ -C₈Cl₈ besteht aus farblosen, monoklinen Kristallen vom Schmelzpunkt 172 °C und der kristallographischen Dichte 1,93 g/cm³. Als Raumgruppe wurde C2/c ermittelt; die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 12,064$ Å, $b = 10,544$ Å, $c = 10,845$ Å, $\beta = 108,546^\circ$ enthält vier Formeleinheiten. Es wurden 1310 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 Programmsystem X-RAY

in der Fassung von 1971 benutzt. Zur vorläufigen Auswertung wurden nur 331 nichtverschwindende Intensitäten mit $\sin \theta \leq 0,60$ herangezogen. Die Phasenberechnung nach dem Unterprogramm PHASE (direkte Methode) mit nur drei Startphasen und relativ niedriger Wahrscheinlichkeitsgrenze und die nachfolgende Berechnung der Elektronendichte lieferten vier unabhängige Maxima von einheitlicher Höhe, die den Cl-Atomen der asymmetrischen Einheit entsprachen. Außerdem waren Teile des stark eingesattelten Achtringes von C-Atomen zu erkennen. Aber schon durch Verfeinern der Cl-Atomlagen und Auswerten der Fourier-Synthesen ergaben sich sämtliche C-Atomlagen. Die Verfeinerung aller Parameter lieferte dann die gesuchte Struktur mit einem R -Wert von 0,16. Die Anordnung der vier Cl-Atome der asymmetrischen Einheit ist eben, und zwar bilden die Schwerpunkte ein Rechteck. Dasselbe gilt für die vier C-Atome der asymmetrischen Einheit (Abbildung 1). Einziges Symmetrieelement des Mole-

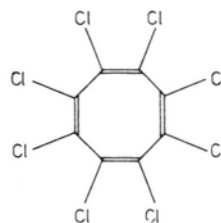


Abb. 1. Konstitution des γ -C₈Cl₈ nach Roedig, Helm, West und Smith.

küls ist die zweizählige Achse. Die Lage der Doppelbindungen ist bereits in diesem Stadium völlig eindeutig. 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.

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

² A. Roedig, R. Helm, R. West u. R. M. Smith, Tetrahedron Letters **26**, 2137 [1969].

³ J. Haase u. P. Widmann, in Vorbereitung.

⁴ J. Haase u. P. Widmann, Z. Naturforsch. **28 a**, 1737 [1973].

⁵ J. Haase u. P. Widmann, Z. Naturforsch. **28 a**, 1536 [1973].

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