

Kristallstruktur und Konstitution des Perchlorbenzocyclobutens (β -C₈Cl₈)

J. Haase und P. Widmann

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

(Z. Naturforsch. **29 a**, 831 [1974];
eingegangen am 16. März 1974)

Crystal Structure and Constitution of Perchlorobenzocyclobutene (β -C₈Cl₈)

The crystal structure of perchlorobenzocyclobutene (β -C₈Cl₈) has been investigated and solved by means of the unusual Patterson projection along the axis of twinning, by which the space group had been determined. As a result of the crystal structure analysis the constitution of the molecule, derived by J. Brandmüller and E. Ziegler from spectroscopic measurements, has been found to be true.

Perchlorbenzocyclobutene (β -C₈Cl₈) ist das zweite Glied einer Umwandlungsreihe von fünf Isomeren, die von A. Roedig u. Mitarb.^{1, 2} in Würzburg dargestellt und untersucht wurden. Die beiden ersten Glieder, Perchlorbicyclooctatrien (α -C₈Cl₈) und Perchlorbenzocyclobutene (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 Konstitution von Brandmüller und Ziegler³ durch spektroskopische Untersuchungen bestimmt wurde. Unter Protonenkatalyse dagegen erfährt α -C₈Cl₈ eine Isomerisierung zum γ -C₈Cl₈, dessen Kristallstruktur⁴ inzwischen von uns aufgeklärt wurde. Aus diesem entstehen je nach dem Grad des Erhitzens die beiden Perchlordihydropentalene δ -C₈Cl₈ und ε -C₈Cl₈, deren Kristallstrukturen^{5, 6} bereits von uns bestimmt wurden. Nun konnte auch die Kristallstruktur des β -C₈Cl₈ von uns aufgeklärt werden und ergab völlige Übereinstimmung mit der spektroskopisch ermittelten Konstitution.

β -C₈Cl₈ besteht aus farblosen, triklinen Kristallen vom Schmelzpunkt 137 °C und der kristallographischen Dichte 2,00 g/cm³. Aufgrund der fast durchweg vorhandenen Verzwilligung⁷ nach [100] konnte durch Intensitätsvergleich der zugehörigen Weissenberg-Äquatoraufnahmen verschiedener Kristalle als Raumgruppe PT ermittelt werden. Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten: $a = 7,018 \text{ \AA}$, $b = 8,856 \text{ \AA}$, $c = 10,339 \text{ \AA}$, $\alpha = 99,153^\circ$, $\beta =$

94,049°, $\gamma = 93,521^\circ$ enthält zwei Moleküle. Es wurden insgesamt 2165 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 354 nichtverschwindende Intensitäten mit $\sin \theta \leq 0,50$ herangezogen. Die zur Zwillingsachse senkrechte Patterson-Projektion zeigte eine ungewöhnliche Übersichtlichkeit und entsprach einer ebenen dichtesten Kugelpackung von Cl-Atomen. Daher konnten Orientierung und Lage des Moleküls durch Überlegen herausgefunden werden. Die Verfeinerung der Cl-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren lieferte einen R -Wert von 0,34 und die ungefähre Lage der C-Atome. Die Verfeinerung aller Parameter ergab einen R -Wert von 0,16. Wegen der starken Beschränkung der zugelassenen Beugungswinkel zeigt die Fourier-Synthese noch starke Abbrucheffekte. Die Anordnung der Atomschwerpunkte ist mit Ausnahme der vier Cl-Atome, die paarweise an je ein C-Atom gebunden sind, nahezu eben, und zwar etwa senkrecht zur Zwillingsachse. 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.

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

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

³ J. Brandmüller u. E. Ziegler, Z. analyt. Chem. **200**, 299 [1964].

⁴ J. Haase u. P. Widmann, Z. Naturforsch. **29 a**, 533 [1974].

⁵ J. Haase u. P. Widmann, Z. Naturforsch. **28 a**, 1737 [1973].

⁶ J. Haase u. P. Widmann, Z. Naturforsch. **28 a**, 1536 [1973].

⁷ J. Haase u. P. Widmann, in Vorbereitung.

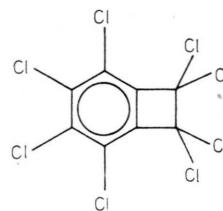


Abb. 1. Konstitution des β -C₈Cl₈ nach Brandmüller u. Ziegler.