

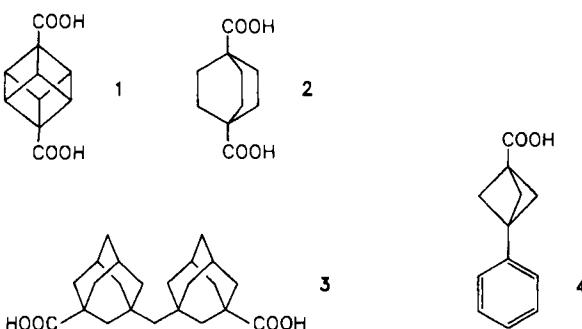
- [1] C. von Sonntag, H.-P. Schuchmann in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups. Suppl. E*, Wiley, New York 1980, S. 903.
[2] H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Tetrahedron* 29 (1973) 3351.
[3] N. Kizilkilic, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 2819.
[4] H.-P. Schuchmann, H. Bandmann, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 327.
[5] C. von Sonntag, H. Bandmann, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 2181.
[6] H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Photochem.* 16 (1981) 289.
[7] B. W. Levitt, L. S. Levitt, *Experientia* 26 (1970) 1183.
[8] C. von Sonntag et al., unveröffentlicht.
[9] A. Bernas, M. Gauthier, D. Grand, G. Parlant, *Chem. Phys. Lett.* 17 (1972) 439; A. Bernas, J. Blais, M. Gauthier, D. Grand, *ibid.* 30 (1975) 383.
[10] K. Watanabe, T. Nakayama, J. Motte, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2 (1962) 369.
[11] P. Ausloos, C. Lutz, F. Schwarz, S. G. Lias, *Radiat. Phys. Chem.* 23 (1984) 97.
[12] R. Kaptein, *Chem. Commun.* 1971, 732.
[13] R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 2147.

Verkürzte C–C-Bindungen und antiplanare O=C–O–H-Torsionswinkel in 1,4-Cubanicarbonsäure**

Von Otto Ermer* und Johannes Lex

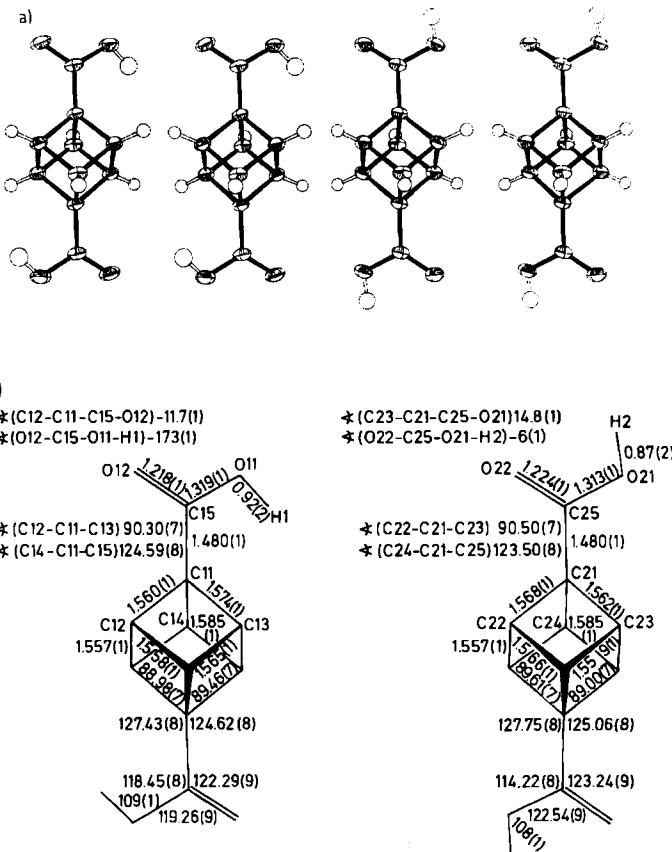
Während viele Moleküle mit beträchtlich gedehnten C–C-Bindungen bekannt sind (über 50 Fälle mit C–C-Abständen > 1.60 Å), gibt es relativ wenige Daten über verkürzte C–C-Bindungen^[1]. Verkürzungen von C–C-Bindungen lassen sich allgemein erwarten, wenn die betrachtete Bindung an über ihren Normalwert aufgeweiteten Bindungswinkeln beteiligt ist. Dies folgt gleichermaßen aus Hybridisierungsbetrachtungen und der Analyse des Einflusses von "Stretch-Bend"-Kreuztermen oder 1,3-Abstötungen in molekularen Kraftfeldern^[1,2]. An gestauchten Bindungswinkeln beteiligte C–C-Bindungen dagegen sollten gedehnt sein^[2].

Wir berichten nun über die Kristallstrukturanalyse von 1,4-Cubanicarbonsäure **1**^[3]. Diese weist verkürzte C(sp³)–C(sp²)-Bindungen zwischen Cuban- und Carboxy-C-Atomen auf, da im starren Cubangerüst von **1** die endocyclischen C–C–C-Winkel auf ca. 90° gestaucht und die exocyclischen damit auf ca. 125° aufgeweitet sind.



Wichtige Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse sind in den Abbildungen 1 und 2 zusammengefaßt^[4]. Die Dichte von **1** ist mit 1.643 g/cm⁻³ hoch, wobei die aus den kleinen Bindungswinkeln folgende Kompression der Cuban-C-Atome eine Rolle spielen dürfte. In den Kristallen von **1** liegen zwei konformativ unterschiedliche zentro-

symmetrische Moleküle vor. Die C(sp³)–C(sp²)-Bindungen sind in beiden Fällen 1.480(1) Å lang (librationskorrigiert jeweils 1.481 Å). Die entsprechenden, nicht an aufgeweiteten Bindungswinkeln beteiligten C–C-Bindungen von **2** und **3** sind 1.513(4) und 1.523(4)^[5] bzw. 1.518(2) Å^[6] lang. Daraus folgt, daß die C(sp³)–C(sp²)-Bindungen in **1** um ca. 0.04 Å verkürzt sind. Bicyclo[1.1.1]pentan ist an den



beteiligt, so daß im Mittel eine Dehnung auf 1.566 Å resultiert (librationskorrigiert 1.570 Å); Vergleichswerte für Cuban 1.575(1)^[12a], 1.565(4)^[12b], 1.551(3) Å^[12c] (librationskorrigiert 1.566 Å).

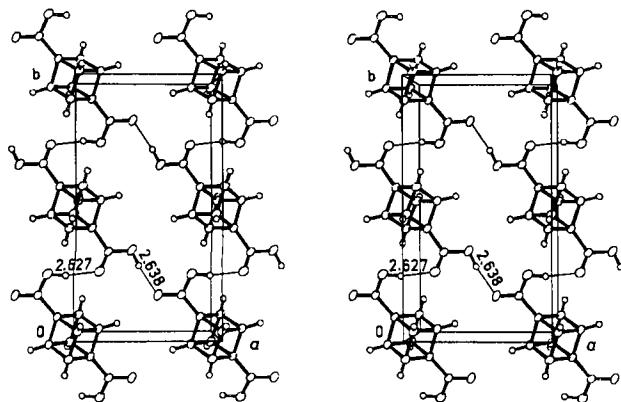


Abb. 2. Kristallstruktur von 1 mit O...O-Abständen der H-Brücken [Å], Standardabweichungen 0.001 Å.

In den Kristallen der 1,4-Cubaniccarbonsäure 1 treten zwei Konformationen der Carboxygruppe auf (Abb. 1 und 2): Der O=C—O—H-Torsionswinkel ist bei der Hälfte der Moleküle synplanar, bei der anderen antiplanar. Letzteres ist sehr selten: Die Kristallstruktur nur einer weiteren intramolekularen nicht wasserstoffverbrückten Carbonsäure mit antiplanarer O=C—O—H-Partialkonformation ist bekannt^[13]. Offenbar wird diese ungewöhnliche Geometrie in 1 durch die ebenfalls vom üblichen Muster abweichende Packung begünstigt: Während normalerweise Dicarbonsäuren, z. B. 2^[5], im Kristall über H-Brücken Ketten bilden^[14], fügen sich die Moleküle von 1 zu Schichten zusammen (Abb. 2). Möglicherweise existiert eine weitere

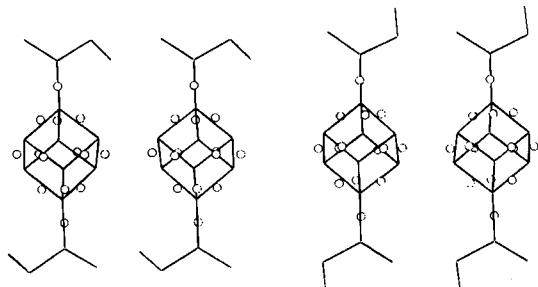
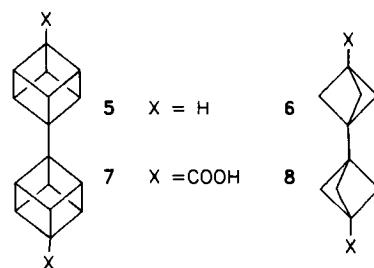


Abb. 3. Stärkste 14 Restelektronendichtemaxima (offene Kugeln) aus einer Differenz-Fourier-Synthese von 1 (1213 Reflexintensitäten mit $\theta_{\text{Mo}} \leq 25^\circ$; C- und O-Atomparameter aus Verfeinerung mit 1423 Reflexen mit $25 < \theta_{\text{Mo}} < 35^\circ$; H-Parameter aus normaler Verfeinerung [4]); Restelektronendichte zwischen 0.22 und 0.34 e Å⁻³; Stereoansichten beider Konformere wie in Abbildung 1.

Kristallmodifikation von 1 mit „gewöhnlicher“ Kettenstruktur und ausschließlich synplanaren O=C—O—H-Torsionswinkel; Kristall-Kraftfeldrechnungen wären instruktiv.

Die 14 stärksten Restelektronendichtemaxima aus einer Differenz-Fourier-Synthese von 1 lassen sich Deformationsdichten in den 14 unabhängigen C—C-Bindungen zuordnen (Abb. 3). Die C—C-Bindungen des Cubangerüsts sind demnach gebogen, und die endocyclischen Interorbitalwinkel an den C-Atomen betragen durchschnittlich 105° (Maximum 112, Minimum 96°), d. h. sie sind deutlich größer als 90°.

Extreme Verkürzungen bis zu 0.08 Å sind für die zentralen C—C-Bindungen des hypothetischen Bicubyls 5 und 1,1'-Bibicyclo[1.1.1]pentyls 6 zu erwarten, da sie an sechs



stark aufgeweiteten C—C—C-Winkeln beteiligt sind. (Bei 1 sind die exocyclischen C—C-Bindungen nur an drei aufgeweiteten Winkeln beteiligt.) Von Interesse sind auch die vermutlich besonders niedrigen Torsionsbarrieren um diese Bindungen. Präparative und strukturanalytische Arbeiten an 5–8 sind im Gange.

Eingegangen am 15. Dezember 1986 [Z 2008]

CAS-Registry-Nummer:
1: 32846-66-5.

- [1] Eine Ausnahme sind Dreiringverbindungen, in denen endocyclische Bindungen aufgrund spezieller elektronischer Effekte verkürzt sein können. Verkürzte exocyclische C—C-Bindungen, die an aufgeweiteten C—C—C-Winkeln beteiligt sind, wurden am Dreiring ebenfalls in einigen Fällen beobachtet: F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B36* (1980) 81, *Sect. B37* (1981) 890, *Sect. A37S* (1981) C-198; K. Hagen, G. Hagen, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 3649; M. Traetteberg, A. Simon, E.-M. Peters, A. de Meijere, *J. Mol. Struct.* 118 (1984) 333; H. Irmgartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* 96 (1984) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 993.
- [2] a) O. Ermer, *Tetrahedron* 30 (1974) 3103; b) N. L. Allinger, P. E. Eaton, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3697.
- [3] P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 962, 3157.
- [4] Monokline Kristalle (aus Ameisensäure): $F_p = 226^\circ\text{C}$ (Zers.); Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=4$, $a = 7.2512(6)$, $b = 12.9050(12)$, $c = 8.3031(5)$ Å, $\beta = 90.993(6)^\circ$; $\rho_{\text{rec}} = 1.643$, $\rho_{\text{exp}} = 1.64$ g cm⁻³; zwei unabhängige zentrosymmetrische Moleküle mit verschiedenen O=C—O—H-Partialkonformationen; Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur auf Vierkreisdiffraktometer ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{Mo}}(\text{max}) = 35^\circ$); Strukturlösung mit direkten Methoden; Verfeinerung (C, O anisotrop, H isotrop) unter Einschluß von 2636 Reflexen mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$; $R = 0.042$, $R_w = 0.051$. Prof. P. E. Eaton, Chicago, sei für eine Probe von 1 gedankt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52265, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] O. Ermer, J. D. Dunietz, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1861.
- [6] O. Ermer, C.-D. Bödecker, *Chem. Ber.* 114 (1981) 652.
- [7] A. Padwa, E. Shefter, E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3717; J. F. Chiang, S. H. Bauer, *ibid.* 92 (1970) 1614.
- [8] T. L. Renken, *Dissertation*, Urbana, IL, USA 1981; D. E. Applequist, T. L. Renken, J. W. Wheeler, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4985. Prof. Applequist, Urbana, danken wir für kristallographische Daten.
- [9] R. A. Alden, J. Kraut, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 74.
- [10] a) O. Ermer, S. Lisson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4121; b) O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*. Wolfgang Baur Verlag, München 1981.
- [11] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127.
- [12] a) Gas-Elektronenbeugung: A. Almenningen, T. Jonvik, H.-D. Martin, T. Urbanek, *J. Mol. Struct.* 128 (1985) 239; b) Rotations-Schwingungsspektrum (Gasphase): A. S. Pine, A. G. Maki, A. G. Robiette, B. J. Krohn, J. K. G. Watson, T. Urbanek, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 891; c) Kristallstruktur: E. B. Fleischer, *ibid.* 86 (1964) 3889.
- [13] M. Fujinaga, M. N. G. James, *Acta Crystallogr. Sect. B36* (1980) 3196; vgl. auch [14].
- [14] L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B32* (1976) 775; Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4052.