

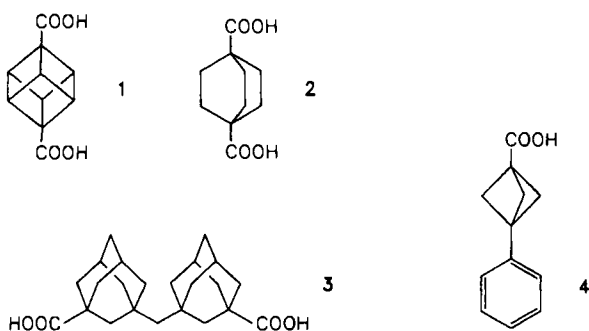
- [1] C. von Sonntag, H.-P. Schuchmann in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups. Suppl. E*, Wiley, New York 1980, S. 903.
 [2] H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Tetrahedron* 29 (1973) 3351.
 [3] N. Kizilkilic, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 2819.
 [4] H.-P. 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. Mottl, *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.* 39 (1963) 2147.

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

Von Otto Ermer* und Johannes Lex

Während viele Moleküle mit beträchtlich gedehnten C–C-Bindungen bekannt sind (über 50 Fälle mit C–C-Abständen $> 1.60 \text{ \AA}$), 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-Abstößen 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-Cubandicarbonsäure **1**^[3]. Diese weist verkürzte $C(sp^3)$ – $C(sp^2)$ -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 $C(sp^3)$ – $C(sp^2)$ -Bindungen sind in beiden Fällen $1.480(1) \text{ \AA}$ lang (librationskorrigiert jeweils 1.481 \AA). Die entsprechenden, nicht an aufgeweiteten Bindungswinkeln beteiligten C–C-Bindungen von **2** und **3** sind $1.513(4)$ und $1.523(4)^{[5]}$ bzw. $1.518(2) \text{ \AA}$ ^[6] lang. Daraus folgt, daß die $C(sp^3)$ – $C(sp^2)$ -Bindungen in **1** um ca. 0.04 \AA verkürzt sind. Bicyclo[1.1.1]pentan ist an den

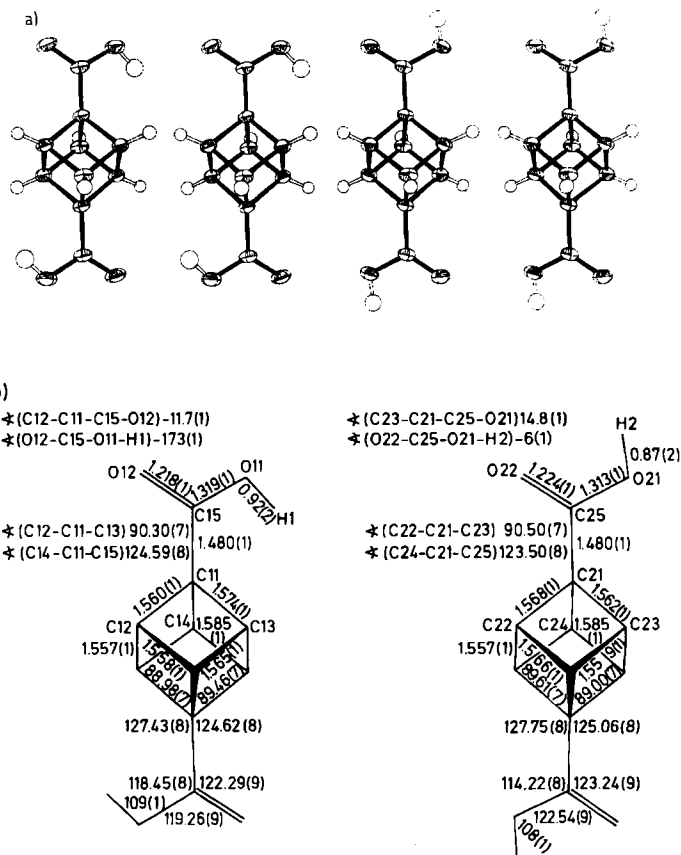


Abb. 1. a) Stereoansicht der beiden Konformere von **1** im Kristall mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit); Temperaturfaktoren der H-Atome halbiert. b) Wichtige Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°] sowie Atomnumerierung beider Konformere von **1**.

Brückenkopf-C-Atomen ähnlich winkeldefor­miert wie Cuban^[7]. Entsprechend ergibt eine Röntgen-Strukturanalyse der 3-Phenylbicyclo[1.1.1]pentan-1-carbonsäure **4** vergleichbar verkürzte $C(sp^3)$ – $C(sp^2)$ -Bindungen ($1.47(1)$ und $1.46(1) \text{ \AA}$ für die von den Atomen C1 bzw. C3 ausgehenden exocyclischen Bindungen)^[8]. Auch in 1,1'-Binorbornyl ist die zentrale C–C-Bindung ($1.515(5) \text{ \AA}$) leicht verkürzt, was mäßigen exocyclischen Winkelaufweitungen an den Brückenkopf-C-Atomen zugeschrieben werden kann^[9].

Rechnungen an Methylcuban mit unserem konsistenten Kraftfeld^[10a] ergeben eine etwa doppelt so große Verkürzung der exocyclischen C–C-Bindung wie die in **1** beobachtete und überbewerten auch die durch Winkelstauchungen hervorgerufenen Bindungsdehnungen^[10b]. Dies liegt an den relativ großen Stretch-Bend-Kreuztermen des Potentials, die für eine gute Wiedergabe von Schwingungsfrequenzen nötig sind. Das MM2-Kraftfeld^[11] gibt bessere Bindungslängeneffekte^[2b], da hier diese Kreuzterme kleiner sind und auf vibratorische Daten kein Wert gelegt wird. Die Cuban-C–C-Bindungen von **1** sind jeweils an vier gestauchten und zwei aufgeweiteten Bindungswinkeln

[*] Prof. Dr. O. Ermer, Dr. J. Lex
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

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).

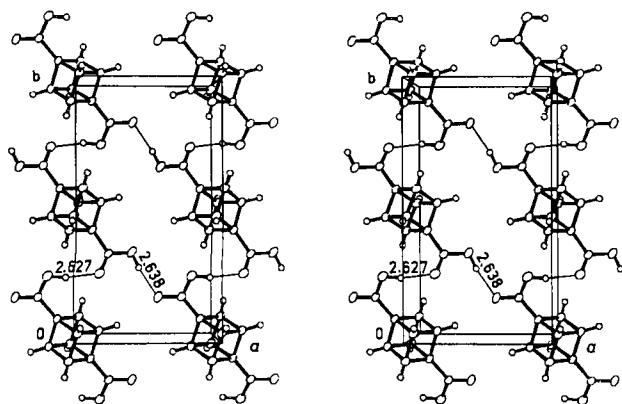


Abb. 2. Kristallstruktur von **1** mit O...O-Abständen der H-Brücken [Å], Standardabweichungen 0.001 Å.

In den Kristallen der 1,4-Cubandicarbonsäure **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 intramolekular 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

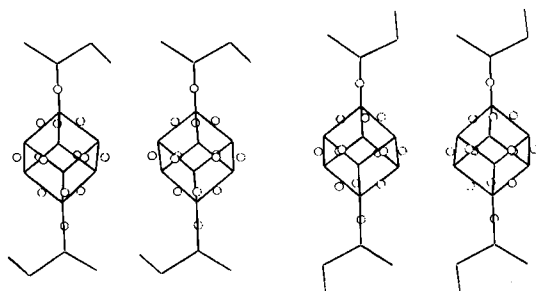
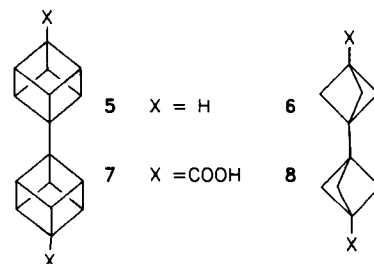


Abb. 3. Stärkste 14 ResteElektronendichtemaxima (offene Kugeln) aus einer Differenz-Fourier-Synthese von **1** (1213 Reflexintensitäten mit $\theta_{Mo} \leq 25^\circ$; C- und O-Atomparameter aus Verfeinerung mit 1423 Reflexen mit $25 < \theta_{Mo} < 35^\circ$; H-Parameter aus normaler Verfeinerung [4]); ResteElektronendichte 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 ResteElektronendichtemaxima 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. Irrgangtinger, 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, $\beta = 90.993(6)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.643$, $\rho_{\text{exp}} = 1.64$ 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. Dunitz, *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. Lifson, *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.