

Die Kristall- und Molekülstruktur von 2,2a,3,4-Tetrahydro-1*H*-cyclopent[*cd*]inden-1-carbonsäure

Hans Jörg Lindner* und Peter Eilbracht

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
D-6100 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

Eingegangen am 6. April 1973

Die Struktur von 2,2a,3,4-Tetrahydro-1*H*-cyclopent[*cd*]inden-1-carbonsäure (**1b**) wurde röntgenographisch bestimmt. Die Kristalle sind monoklin, Raumgruppe $C 2/c$ ($a = 29.76$, $b = 4.57$, $c = 15.13$ Å, $\beta = 108.5^\circ$, $Z = 8$). Die Struktur wurde durch direkte Methoden aufgeklärt und bis zu einem R -Faktor von 0.066 verfeinert. Die gefundene Struktur wird verglichen mit einer Struktur, die mit einer kombinierten π -SCF-LCAO-MO- und Kraftfeld-Methode berechnet wurde. Der Benzolring ist leicht geknickt und zeigt durch Spannung leicht veränderte Bindungslängen.

The Crystal and Molecular Structure of 2,2a,3,4-Tetrahydro-1*H*-cyclopent[*cd*]indene-1-carboxylic Acid

The structure of 2,2a,3,4-tetrahydro-1*H*-cyclopent[*cd*]indene-1-carboxylic acid (**1b**) has been determined from single-crystal X-ray diffraction data. The crystals are monoclinic, space group $C 2/c$ ($a = 29.76$, $b = 4.57$, $c = 15.13$ Å, $\beta = 108.5^\circ$, $Z = 8$). The structure was determined by direct methods and refined to $R = 0.066$. The structure found is compared with the structure computed by a combined π -SCF-LCAO-MO and force field method. The phenyl-ring is slightly bent and shows deviations of the bond lengths due to the strain of the molecule.

Eine erhöhte Reaktivität des Benzolrings bedingt durch Ringspannung, die sich besonders im Hydrierverhalten des Benzolkerns zeigt, ist bisher im 2,2a,3,4-Tetrahydro-1*H*-cyclopent[*cd*]inden (**1a**)¹⁾, im 2,2a,3,3a,4,5-Hexahydro-1*H*-cyclopent[*ijkl*]-as-indacen (**2**)²⁾, im 1,9b-Dihydro-2*H*-cyclopenta[*jk*]fluoren (**3**)³⁾ und im Fluoraden (**4**)⁴⁾ gefunden worden. Diese Verbindungen werden bereits bei Raumtemperatur mit Palladium auf Kohle als Katalysator im Benzolkern hydriert⁵⁾.

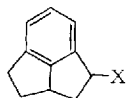
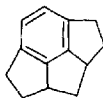
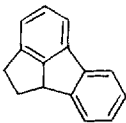
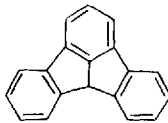
1) H. Rapoport und J. Z. Pasky, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3788 (1956).

2) H. Rapoport und G. Smolinsky, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1171 (1960).

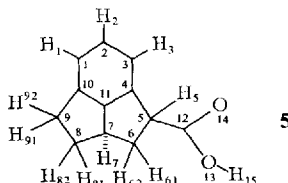
3) B. L. McDowell, G. Smolinsky und H. Rapoport, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3531 (1962).

4) H. Rapoport und G. Smolinsky, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 934 (1960).

5) E. M. Arnett, J. C. Sanda, J. M. Bollinger und M. Barber, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5389 (1967).

**1a:** X = H**1b:** X = CO₂H**2****3****4**

Hingegen ist bei anderen gespannten Systemen, wie beim [2.2]Paracyclophan, trotz Verdrillung des Benzolrings keine leichte Hydrierbarkeit beobachtet worden⁵⁾. Um Aussagen über die Spannungseffekte in diesen Systemen machen zu können, muß zunächst aufgeklärt werden, in welcher Weise die Spannung innerhalb der Systeme wirkt. Zu diesem Zweck wurde eine Röntgenstrukturanalyse der 2,2a,3,4-Tetrahydro-1*H*-cyclopent[*cd*]inden-1-carbonsäure (**1b**), die nach einem kürzlich mitgeteilten⁶⁾ Syntheseweg zugänglich ist, durchgeführt. Bei der Röntgenstrukturanalyse wurde die in **5** gezeigte Numerierung verwendet.

**5**

Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten: Farblose Nadeln vom Schmp. 114°C, umkristallisiert aus Ligroin. C₁₂O₂H₁₂, Mol.-Masse 188.2. Gitterkonstanten: Monoklin; $a = 29.76$ (1), $b = 4.572$ (5), $c = 15.13$ (1) Å, $\beta = 108.47$ (5)°, $V_{EZ} = 1951$ Å³, $Z = 8$, $D_{exp} = 1.28$ g/cm³ (Flotation), $D_{ber} = 1.274$ g/cm³. Raumgruppe: $C2/c$ (C_{2h}^6).

Intensitätsmessung: 1254 symmetrieunabhängige Reflexe der Schichten $h0l$ bis $h4l$ wurden mit nickelgefilterter Cu_{K α} -Strahlung ($\lambda = 1.5418$ Å) auf einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer gemessen.

Strukturaufklärung und Verfeinerung: Die Struktur wurde mit Hilfe der symbolischen Additionsmethode von Karle und Karle⁷⁾ unter Verwendung eines Programms zur Phasenbestimmung nach Germain und Woolfson⁸⁾ aufgeklärt. Die Verfeinerung

⁶⁾ P. Eilbracht und K. Hafner, Angew. Chem. **83**, 802 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 751 (1971).

⁷⁾ J. Karle und I. L. Karle, Acta Crystallogr. **21**, 849 (1966).

⁸⁾ G. Germain und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 21 (1968).

wurde mit LSQ-Rechnungen⁹⁾ und Differenz-Fourier-Synthesen durchgeführt und lieferte bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome unter Berücksichtigung aller Wasserstoffatome außer dem der Carboxylgruppe mit den anisotropen Temperaturfaktoren der zugehörigen Kohlenstoffatome einen konventionellen *R*-Faktor von 0,066. Die Lage des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe ist der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Für alle Rechnungen wurden die Atomformfaktoren aus den Internationalen Tabellen¹⁰⁾ verwendet. Die Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt. Aus den Fehlern der Gitterkonstanten und der Fehlerabschätzung aus den LSQ-Rechnungen ergaben sich folgende Standardabweichungen für die Bindungslängen und -winkel: $\sigma_{C-C(O)} = 0.004 \dots 0.006 \text{ \AA}$, $\sigma_{C-H} = 0.04 \text{ \AA}$, $\sigma_{C-C-C(O)} = 0.4^\circ$, $\sigma_{C-C-H} = 1.9^\circ$, $\sigma_{H-C-H} = 2.7^\circ$.

Tab. 1. Atomparameter.

Die Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.

a. Ortskoordinaten

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C (1)	0.2906 (1)	0.4964 (6)	0.1824 (2)
C (2)	0.3065 (1)	0.5393 (6)	0.2793 (2)
C (3)	0.3482 (1)	0.4108 (6)	0.3376 (2)
C (4)	0.3733 (1)	0.2283 (5)	0.2978 (2)
C (5)	0.4226 (1)	0.0863 (6)	0.3297 (2)
C (6)	0.4339 (1)	0.0500 (7)	0.2368 (2)
C (7)	0.3849 (1)	0.0070 (6)	0.1624 (2)
C (8)	0.3697 (1)	0.1513 (7)	0.0639 (2)
C (9)	0.3171 (1)	0.2432 (8)	0.0462 (2)
C (10)	0.3161 (1)	0.3110 (6)	0.1439 (2)
C (11)	0.3546 (1)	0.1731 (5)	0.2052 (2)
C (12)	0.4578 (1)	0.2657 (6)	0.4036 (2)
O (13)	0.4521 (1)	0.2552 (6)	0.4852 (2)
O (14)	0.4888 (1)	0.4125 (5)	0.3881 (1)
H (1)	0.263 (1)	0.635 (7)	0.145 (2)
H (2)	0.285 (1)	0.659 (7)	0.313 (2)
H (3)	0.361 (1)	0.463 (7)	0.403 (2)
H (5)	0.421 (1)	−0.109 (7)	0.359 (2)
H (61)	0.450 (1)	0.236 (8)	0.226 (2)
H (62)	0.458 (1)	−0.122 (7)	0.243 (2)
H (7)	0.377 (1)	−0.219 (8)	0.163 (2)
H (81)	0.389 (1)	0.333 (7)	0.076 (2)
H (82)	0.372 (1)	0.009 (7)	0.009 (2)
H (91)	0.309 (1)	0.399 (7)	0.007 (2)
H (92)	0.297 (1)	0.036 (8)	0.025 (2)
H (15)	0.480	0.380	0.540 nicht verfeinert

⁹⁾ W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNTL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee 1962.

¹⁰⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 202, The Kynoch Press, Birmingham 1962.

b. Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form
 $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C (1)	0.0010 (0)	0.0523 (17)	0.0070 (2)	-0.0003 (2)	0.0010 (1)	-0.0008 (4)
C (2)	0.0011 (0)	0.0535 (18)	0.0074 (2)	0.0000 (2)	0.0014 (1)	-0.0022 (5)
C (3)	0.0012 (0)	0.0497 (17)	0.0061 (2)	-0.0008 (2)	0.0013 (1)	-0.0007 (4)
C (4)	0.0011 (0)	0.0302 (14)	0.0065 (2)	-0.0009 (2)	0.0011 (1)	0.0014 (4)
C (5)	0.0012 (0)	0.0350 (16)	0.0081 (2)	0.0004 (2)	0.0012 (1)	0.0034 (4)
C (6)	0.0013 (0)	0.0493 (18)	0.0093 (2)	0.0011 (2)	0.0017 (1)	-0.0010 (5)
C (7)	0.0014 (0)	0.0367 (15)	0.0089 (2)	-0.0011 (2)	0.0017 (1)	-0.0053 (5)
C (8)	0.0018 (1)	0.0762 (23)	0.0069 (2)	-0.0016 (3)	0.0017 (1)	-0.0084 (5)
C (9)	0.0016 (1)	0.0775 (22)	0.0066 (2)	-0.0015 (3)	0.0011 (1)	-0.0057 (6)
C (10)	0.0010 (0)	0.0440 (16)	0.0065 (2)	-0.0019 (2)	0.0011 (1)	-0.0028 (4)
C (11)	0.0011 (0)	0.0270 (14)	0.0069 (2)	-0.0015 (2)	0.0013 (1)	-0.0025 (4)
C (12)	0.0010 (0)	0.0494 (17)	0.0077 (2)	0.0013 (2)	0.0008 (1)	0.0071 (5)
O (13)	0.0019 (0)	0.1115 (19)	0.0075 (1)	-0.0046 (2)	0.0015 (1)	0.0035 (4)
O (14)	0.0015 (0)	0.0854 (17)	0.0077 (1)	-0.0031 (2)	0.0010 (1)	0.0044 (4)

Beschreibung und Diskussion der gefundenen Struktur

In Abb. 1 ist ein Molekül der Verbindung **5** stereoskopisch dargestellt¹¹⁾. Die aus den Atomparametern berechneten Bindungslängen und -winkel sind in Abb. 2 und 3 aufgeführt. Die Torsionswinkel des C–C-Bindungssystems sind aus Tab. 2 zu entnehmen.

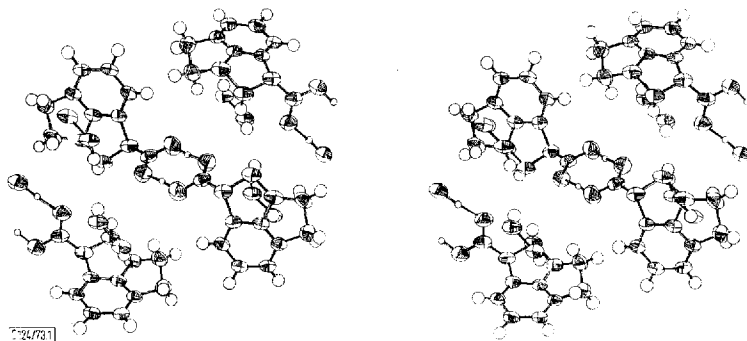


Abb. 1. Ausschnitt aus der Elementarzelle in stereoskopischer Darstellung.
 Blickrichtung entlang der *b*-Achse

Das Kohlenstoffgerüst des 2,2a,3,4-Tetrahydro-1*H*-cyclopent[*cd*]inden-Systems ist weitgehend planar. Nur die beiden sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome C(6) und C(8) ragen zusammen mit der Carboxylgruppe aus der Molekülebene heraus.

Die Bindungslängen des Phenylrings zeigen systematische Veränderungen gegenüber denen im ungestörten Benzol. Die Bindungen C(1)–C(2) und C(2)–C(3) sind auf 1.404 bzw. 1.403 Å aufgeweitet, während die Bindungen C(4)–C(11) und

¹¹⁾ C. K. Johnson, ORTEP, a Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL-3794 (revised), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.

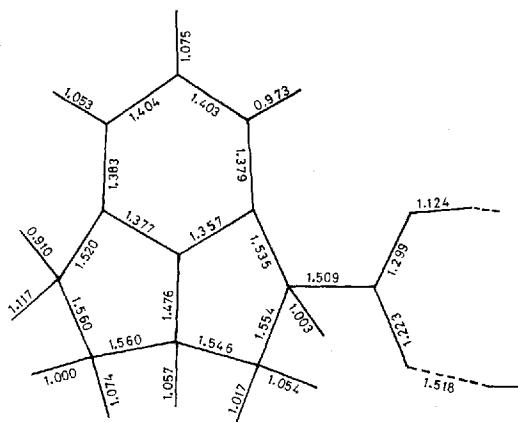


Abb. 2. Bindungslängen in Å

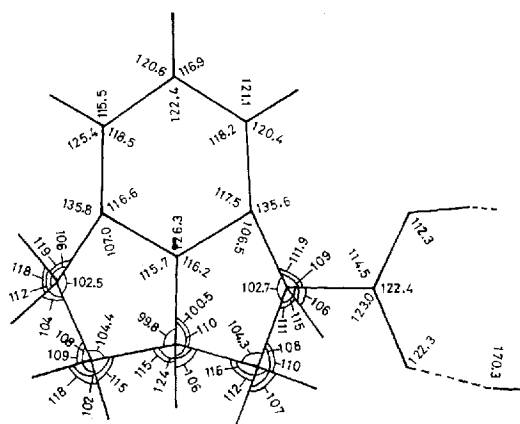


Abb. 3. Bindungswinkel in Grad

Tab. 2. Torsionswinkel des C—C-Bindungssystems in Grad ($\sigma = 1^\circ$)^{a)}

10, 1—2, 3	2.7	4, 11—7, 6	18.2
1, 2—3, 4	2.3	4, 11—7, 8	145.9
2, 3—4, 11	3.3	10, 11—7, 6	147.2
3, 4—11, 10	9.3	10, 11—7, 8	19.4
4, 11—10, 1	8.8	11, 7—8, 9	30.2
11, 10—1, 2	2.4	7, 8—9, 10	31.3
7, 11—4, 5	1.0	8, 9—10, 11	19.9
4, 5—6, 7	30.3	9, 10—11, 7	0.2
5, 6—7, 11	28.9	11, 4—5, 6	19.7

^{a)} Siehe 1.c. 20¹⁾

C(10)–C(11) auf 1.357 bzw. 1.377 Å gestaucht sind. Die C–C–C-Bindungswinkel an C(2) und C(11) sind entsprechend auf 122.4 und 126.3° aufgeweitet. Der Phenylring ist entlang der Achse C(2)···C(11) um 2 bis 8° geknickt, allerdings ist die dadurch bedingte Abweichung des Rings aus der ebenen Form gering. Die äußeren Bindungen der fünfgliedrigen Ringe sind deutlich länger als ungespannte C_{sp^3} – C_{sp^3} -Bindungen. Die zentrale Bindung C(7)–C(11) ist dagegen auf 1.476 Å verkürzt.

Die gefundene Molekülgeometrie zeigt, daß die Spannung in dem tricyclischen System nur eine geringe Abweichung des Benzolsystems von der planaren Form und damit keine große Störung des π -Elektronensystems verursacht. Die Spannung wird statt dessen weitgehend durch Änderung der Bindungslängen aufgenommen. Die Art, wie die Spannung innerhalb eines konjugierten Moleküls die Molekülgeometrie beeinflusst, hängt wesentlich von der elektronischen Struktur des betroffenen π -Elektronensystems ab. Es wurde daher der Versuch unternommen, eine Methode zur Berechnung von Molekülstrukturen konjugierter Kohlenwasserstoffe zu entwickeln, die von einer π -SCF-LCAO-MO-Methode ausgeht, in der die Molekülgeometrie entsprechend den berechneten Bindungsordnungen innerhalb des SCF-Verfahrens durch eine Kraftfeldrechnung optimiert wird. Untersuchungen über Einflüsse von nichtbindenden Wechselwirkungen auf Torsionen von π -Bindungen wurden bereits von *Fischer-Hjalmars*¹²⁾ sowie von *Dewar* und *Harget*¹³⁾ mit Hilfe von π -SCF-LCAO-MO-Rechnungen untersucht, allerdings bei festen Bindungslängen und -winkeln. Zur Berechnung der Spannungsenergien und Molekülgeometrien von Cyclophanen entwickelte *Boyd* eine Kraftfeldmethode, die für die π -Bindungen der Benzolringe von festen Bindungslängen ausgeht¹⁴⁾. *Simonetta* et al.¹⁵⁾ berechneten die Struktur von 1,6:8,13-Propan-1,3-diyliden[14]annulen nach einem Kraftfeldmodell mit festen Bindungslängen im π -Elektronensystem und anschließender HMO- oder *Pariser-Parr-Pople*-Rechnung. Berechnungen von Elektronenspektren und Konformationen konjugierter Kohlenwasserstoffe durch eine Kombination von PPP- und Kraftfeldrechnungen veröffentlichten *Allinger* et al.¹⁶⁾. Das hier angewendete Verfahren behandelt allerdings σ - und π -Systeme getrennt. Wir gingen von der von *Dewar* und *Harget*¹³⁾ für Grundzustände konjugierter Systeme parametrisierten π -SCF-LCAO-MO-Methode aus, die wir mit einem Verfahren zur Bestimmung der Molekülgeometrie kombinierten, das im wesentlichen der *Westheimer*-Methode¹⁷⁾ folgt. Minimiert wird die Deformationsenergie des Moleküls, die sich aus einem Bindungslängenanteil, einem Bindungswinkelanteil, einem Beitrag aus den Torsionen von π -Bindungen und einem Beitrag durch nichtbindende Wechselwirkungen zusammensetzt. Die Parametrisierung wurde so gewählt, daß die Molekülstrukturen einer Anzahl gespannter konjugierter Kohlenwasserstoffe richtig wiedergegeben werden. Über das

¹²⁾ I. Fischer-Hjalmars, *Tetrahedron* **19**, 1805 (1963).

¹³⁾ M. J. S. Dewar und A. J. Harget, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **315**, 457 (1970).

¹⁴⁾ R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* **49**, 2574 (1968).

¹⁵⁾ A. Gavezzotti, A. Mugnoli, M. Raimondi und M. Simonetta, *J. C. S. Perkin II* **1972**, 425.

¹⁶⁾ N. L. Allinger, M. A. Miller, L. W. Chow, R. A. Ford und J. C. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3430 (1965).

¹⁷⁾ F. H. Westheimer in *Steric Effects in Organic Chemistry*, Kap. 12, Hrsg. M. S. Newman, Wiley, New York 1956.

Rechenverfahren und seine Parametrisierung wird an anderer Stelle berichtet¹⁸⁾. Die wichtigsten Daten der berechneten Molekülstruktur für das 2,2a,3,4-Tetrahydro-1*H*-cyclopent[*cd*]inden werden in Tab. 3 mit den gefundenen Werten verglichen. Die

Tab. 3. Vergleich der beobachteten und berechneten Molekülstruktur.

a. Bindungslängen in Å

	beob.	gemittelt	berechnet
C(1)-C(2)	1.404	1.404	1.406
C(2)-C(3)	1.403		
C(1)-C(10)	1.383	1.381	1.396
C(3)-C-(4)	1.379		
C(4)-C(11)	1.357	1.367	1.371
C(10)-C(11)	1.377		
C(4)-C(5)	1.535	1.528	1.525
C(10)-C(9)	1.520		
C(5)-C-(6)	1.554	1.557	1.572
C(9)-C(8)	1.560		
C(6)-C(7)	1.546	1.553	1.559
C(8)-C(7)	1.560		
C(7)-C(11)	1.476		1.494

b. Bindungswinkel in Grad

	beob.	gemittelt	berechnet
C(1)-C(2)-C(3)	122.4		122.4
C(10)-C(1)-C(2)	118.5	118.4	118.1
C(2)-C(3)-C(4)	118.2		
C(11)-C(10)-C(1)	116.6	117.1	118.2
C(3)-C(4)-C(11)	117.5		
C(10)-C(11)-C(4)	126.3		124.5
C(3)-C(4)-C(5)	135.6	135.6	134.7
C(1)-C(10)-C(9)	135.8		
C(11)-C(4)-C(5)	106.5	106.8	106.9
C(11)-C(10)-C(9)	107.0		
C(4)-C(11)-C(7)	116.2	116.0	117.5
C(10)-C(11)-C(7)	115.7		
C(4)-C(5)-C(6)	102.7	102.6	101.2
C(10)-C(9)-C(8)	102.5		

¹⁸⁾ H. J. Lindner, in Vorbereitung.

Tab. 3: (Fortsetzung)

b. Bindungswinkel

C(5)-C(6)-C(7)	104.3	104.4	106.6
C(9)-C(8)-C(7)	104.4		
C(6)-C(7)-C(11)	100.5	100.2	96.7
C(8)-C(7)-C(11)	99.8		
C(8)-C(7)-C(6)	124.0		124.4

c. Torsionswinkel

	beob.	gemittelt	berechnet
10, 1-2, 3	2.7	2.5	2.5
1, 2-3, 4	2.3		
2, 3-3, 4	3.3	2.9	3.0
11, 10-1, 2	2.4		
3, 4-11, 10	9.3	9.1	9.1
4, 11-10, 1	8.8		
7, 11-4, 5	1.0	0.6	4.2
9, 10-11, 7	0.2		
4, 5-6, 7	30.3	30.8	31.2
10, 9-8, 7	31.3		
5, 6-7, 11	28.9	29.6	31.7
9, 8-7, 11	30.2		
4, 11-7, 6	18.2	18.8	23.0
10, 11-7, 8	19.4		
4, 11-7, 8	145.9	146.6	148.9
10, 11-7, 6	147.2		
11, 4-5, 6	19.7	19.8	16.8
8, 9-10, 11	19.9		

Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung ist gut. Die Deformationsenergie des Systems beträgt nach der Rechnung 1.06 eV (24.5 kcal/mol).

Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle ist durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen zwei benachbarten Carboxylgruppen bestimmt (s. Abb. 1). Die Daten für die Wasserstoffbrücke sind aus Abb. 2 und 3 ersichtlich. Sie

entsprechen wie die der Carboxylgruppe den bekannten Werten¹⁹⁾. Aus den weiteren intermolekularen Abständen konnten keine Hinweise auf sonstige ungewöhnliche Packungseffekte entnommen werden.

Die experimentellen Arbeiten zur Röntgenstrukturanalyse wurden im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, die Rechnungen im Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt und im Deutschen Rechenzentrum Darmstadt durchgeführt.

¹⁹⁾ L. E. Sutton (Hrsg.), Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chem. Soc. Special Publ. Nr. 18, London 1965.

²⁰⁾ Nach P. J. Huber, Anhang in E. F. Huber-Buser und J. D. Dunitz, Helv. Chim. Acta **44**, 2027 (1961), etwa die doppelte Standardabweichung der Bindungswinkel.