

Die Kristallstruktur von Bis(*p*-chlorphenyl)cyclopropenon – eine Berichtigung

Karl Peters* und Hans Georg von Schnering

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 8. August 1984

Crystal Structure of Bis(*p*-chlorophenyl)cyclopropenone – A Correction

A crystal structure reinvestigation of the title compound led to bond distances within the expected ranges and similar to those observed in comparable compounds. The CC bond length opposite to the CO group in the three-membered ring is shorter than the two others (136.8 pm/141.8 pm). Significant deformations in the phenyl ring as well as other details demonstrate the conjugation in this system. — Our determination of 1973 resulted from an incorrect data set, probably influenced by systematic errors and the sensitivity of the compound to *X*-rays.

Wir haben vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift über die Struktur von Bis(*p*-chlorphenyl)cyclopropenon (**1**) berichtet¹⁾. Inzwischen sind die Ergebnisse dieser Untersuchung, vor allem aber die unerwartete Deformation des zentralen Cyclopropenon-Systems mit einem der Carbonylgruppe gegenüberliegenden großen Abstand C—C = 148 pm so häufig kritisiert worden^{2,3)}, daß wir uns zu einer neuen Untersuchung entschlossen haben. Über mögliche systematische Fehler bei unserer früheren Untersuchung können keine sicheren Aussagen gemacht werden. Der Schwachpunkt der Strukturanalyse liegt zweifellos im Datensatz vom Zweikreisdiffraktometer PAILRED⁴⁾, da die gegenseitige Skalierung der einzelnen Netzebenen eine prinzipielle Fehlerquelle darstellt und diese beim Habitus der Kristalle von **1** besonders großes Gewicht hat. Außerdem konnte damals die Zersetzung von **1** unter der Wirkung der Röntgenstrahlung deutlich beobachtet werden. Diese Zersetzung ist sicher von mehreren Faktoren abhängig, und ihr Einfluß auf die gemessenen Daten kann kaum abgeschätzt werden. Es läßt sich jedenfalls kein direkter Zusammenhang zwischen einer fehlerhaften Skalierung und der Verzerrung des Moleküls ohne weiteres herstellen.

Ergebnis der neuen Strukturbestimmung*

1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *C*2/c (Nr. 15) mit den Gitterkonstanten $a = 1088.4$ (3), $b = 1282.8$ (6), $c = 1027.9$ (2) pm und $\beta = 120.28$ (2) $^\circ$. Die Zelle enthält $Z = 4$ Formeleinheiten ($d_x = 1.474$ g · cm⁻³). Die Bindungsabstände sind in Abb. 1 angegeben [$R_{\text{iso}} = 0.156$ (ohne H-Atome); $R_{\text{aniso}} = 0.034$ (H-Atome isotrop)].

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50990, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

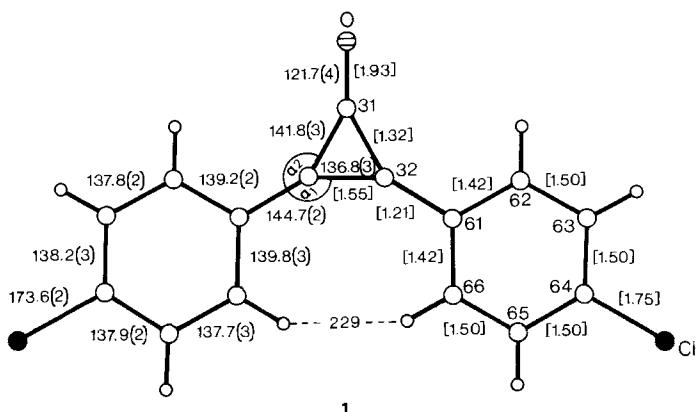


Abb. 1. Das Molekül Bis(*p*-chlorphenyl)cyclopropenon (**1**) mit der Benennung der Atome und den Bindungsabständen. Die Winkel $\alpha_1 = 149.1^\circ$ und $\alpha_2 = 149.7^\circ$ unterscheiden sich (vgl. Text). In eckigen Klammern sind die Pauling-Bindungsordnungen PBO, bezogen auf den Abstand $d^* = 150.4$ pm für konjugierte Systeme, aufgeführt

Diskussion

Alle schweren Atome des Moleküls **1** liegen nahezu in einer Ebene (maximale Auslenkung 19 pm), dem Molekül kann also die Symmetrie $mm2-C_{2v}$ zugeordnet werden. Die Bindungsabstände entsprechen nach der neuen Bestimmung den theoretischen Vorstellungen und den in analogen Systemen beobachteten Werten. Die der CO-Gruppe (121.7 pm) gegenüberliegende Bindung $C32 - C32' = 136.8$ pm ist erwartungsgemäß die kürzeste Bindung im Dreiring ($C31 - C32 = 141.8$ pm). Dem entspricht der kleinere endocyclische Winkel $C32 - C31 - C32' = 57.68^\circ$. Die Bindungen zwischem dem Dreiring und den Sechsringen beweisen mit $C32 - C61 = 144.7$ pm die beträchtliche Konjugation im gesamten System. Für diese zeugen auch die signifikanten Deformationen in den Phenylringen: Der mittlere C – C-Abstand 138.4 (9) pm besitzt die dreifache Standardabweichung der Einzelwerte; dies gilt aber nicht für die beiden Mittelwerte der Bindungen an C61 einerseits ($d_1 = 139.5$ (4) pm) und der übrigen vier Bindungen um die *p*-Position andererseits ($d_2 = 137.9$ (2) pm). Die Bindung zum *p*-ständigen Chloratom entspricht mit 173.6 pm den Erfahrungen.

Ein interessantes Detail ist die Unsymmetrie der Bindungsrichtung zwischen Dreiring und Sechsring bezüglich der Winkelhalbierenden an C31 – C32 – C32' ($\alpha_1 < \alpha_2$; vgl. Abb. 1). Genau dieses Resultat erwartet man aus einem Strukturmodell mit sp^2 -Einheiten, wenn eine der Bindungen im Dreiring verkürzt ist (Modellsystem MINIT, Verlag Chemie; gebogene Bindungen). Durch diese Abweichung in der Stellung der Phenylsubstituenten werden die beiden γ -ständigen H-Atome entgegen den abstoßenden Kräften auf den von der Waals-Abstand von 220 – 240 pm angehähert.

Überträgt man die beobachteten Bindungsabstände nach *Pauling*⁵⁾ in Bindungsordnungen (PBO), bezogen auf die Länge einer Einfachbindung in konjugierten Systemen ($d_1^* = 150.4 \text{ pm}$), so zeigt sich der Bindungsausgleich im gesamten System recht anschaulich (Abb. 1; [PBO]). Berücksichtigt man, daß im Mittel für alle C-Atome $\Sigma \text{PBO} > 4$ ist, so muß man für $d_1^* = 149 \text{ pm}$ ansetzen, ebenfalls ein Hinweis auf die besonderen Konjugationseffekte im Bindungssystem von Molekül 1.

Herrn Prof. Dr. *W. Adam*, Würzburg, möchten wir an dieser Stelle für die Überlassung der Kristalle danken.

Experimenteller Teil

Bis(p-chlorphenyl)cyclopropenon (**1**) wurde nach *Tobey* und *West*⁶⁾ synthetisiert und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Von einem Kristall mit den Abmessungen $0.3 \times 0.55 \times 0.2$ mm wurden die Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. 1371 Reflexintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren (Mo- K_{α} , Graphitmonochromator) mit einem Scansbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und $29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Reflexintensität gemessen. Im Gegensatz zu der früheren Messung¹⁾ des lichtempfindlichen Kristalls, die 1.5 Wochen in Anspruch nahm, konnte diese Messung nach zwei Tagen abgeschlossen werden. Dabei wurden im Bereich $3^\circ \leq 2\Theta \leq 55^\circ$ 1217 symmetrieeinabhängige Reflexe hkl [$F > 3\sigma(F)$] beobachtet, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Rechensystem SHELXTL 83 auf dem Rechner Eclipse S/250. Die Ortsparameter des Moleküls wurden der früheren Strukturbestimmung entnommen. Die Verfeinerung dieser Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte zu den angegebenen *R*-Werten. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit konstantem *U* bei der Verfeinerung berücksichtigt.

¹⁾ *K. Peters* und *H. G. von Schnering*, Chem. Ber. **106**, 935 (1973).

²⁾ *H. L. Ammon*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7093 (1973).

³⁾ *S.-W. Ng, C. L. Barnes, M. B. Hossain, D. van der Helm, J. J. Zuckerman und V. G. Kumar Das*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5359 (1982).

⁴⁾ Philips Automatic-Indexing-Linear-Reciprocal-Space-Exploring-Diffractometer, 1965.

⁵⁾ *L. Pauling*, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.

⁶⁾ *S. W. Tobey* und *R. West*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4215 (1964).

[245/84]