

Hermann Irrgartinger

## Kristall- und Molekularstruktur von 5-*cis*-15-*trans*-Tetrabenzol[*a.c.g.i*]cyclododecen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 18. Februar 1972)

Eine Röntgenstrukturuntersuchung der Titelverbindung wurde an Hand von Zählerdaten ( $\sin\Theta/\lambda \leq 0.66$ ) durchgeführt, die auf einem computer-gesteuerten Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung nach der Differenzfilter-Methode vermessen wurden. Nach der Strukturlösung mit direkten Methoden führte die Verfeinerung zu einem  $R$ -Wert von 0.052. Die Standardabweichungen für die C—C-Bindungsängen und -winkel betragen im Mittel 0.002<sub>5</sub> Å bzw. 0.1<sup>o</sup>. Die Bindungsängen zwischen den Phenylringen und den Doppelbindungen sind vom Verdrehungswinkel beider Gruppen abhängig. Die *cis*- und *trans*-Doppelbindung sind unter einem Winkel von 50.5<sup>o</sup> gekreuzt angeordnet; der Diederwinkel der Knotenebenen ihrer  $\pi$ -Elektronen beträgt 31<sup>o</sup>. Der Mittelpunktsabstand dieser Bindungen hat einen Wert von 3.086 Å. Als Folge ihres transannularen Kontaktes treten Abweichungen von 4<sup>o</sup> aus ihren Ebenen auf, wobei um die *trans*-Doppelbindung zusätzlich ein Torsionswinkel von 4<sup>o</sup> auftritt. Aus dem gleichen Grund sind sämtliche Winkel innerhalb des Zwölfrings aufgeweitet.

Die Äquivalenz des inneren und äußeren Protons an der *trans*-Doppelbindung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird durch einen Rotationsmechanismus erklärt.

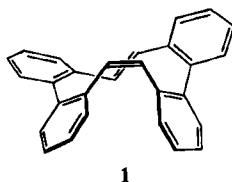
### The Crystal and Molecular Structure of 5-*cis*-15-*trans*-Tetrabenzol[*a.c.g.i*]cyclododecene

A X-ray crystallographic investigation of the structure of the title compound was carried out with counter data ( $\sin\Theta/\lambda \leq 0.66$ ) collected on a computer controlled diffractometer with  $\text{MoK}\alpha$ -radiation by the balanced-filter method. The structure was solved by direct methods and refined to  $R = 0.052$ ; the e.s.d. of the bond lengths and angles are 0.002<sub>5</sub> Å and 0.1<sup>o</sup>. The bond lengths between the phenyl-rings and the double bonds depend on the twist-angle of both groups. The *cis*- and *trans*-double-bonds are crossed with an angle of 50.5<sup>o</sup>; the dihedral angle between the planes of the  $\pi$ -orbitals is 31<sup>o</sup>. The midpoints of these bonds have a distance of 3.086 Å. As a result of their transannular contact they have deviations of 4<sup>o</sup> out of their planes in addition to the torsion-angle of 4<sup>o</sup> about the *trans*-double-bond. For the same reason all the angles are enlarged within the 12-ring.

A rotation mechanism is suggested to account for the identity (n.m.r.) of the inner and outer proton on the *trans*-double-bond.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über transannulare Wechselwirkungen in mittleren organischen Ringen mit Mehrfachbindungen<sup>1)</sup>, insbesondere in Zwölfringssystemen, interessierte uns die Molekularstruktur von 5-*cis*-15-*trans*-Tetrabenzol[*a.c.g.i*]cyclododecen (1) mit überkreuzten *cis*- und *trans*-Doppelbindungen.

<sup>1)</sup> H. Irrgartinger, Chem. Ber. 105, 1184 (1972).



1

Im Hinblick auf die Bedeutung der Ausgangsgeometrie von Reaktionspartnern bei synchronen electrocyclischen Reaktionen<sup>2)</sup> war es wichtig, die gegenseitige Orientierung der beiden Doppelbindungen zu bestimmen, zumal diese thermisch transannular zu einem Cyclobutan reagieren. Die Verbindung **1** wurde von Wittig und Mitarbeitern synthetisiert und zunächst als *trans-trans*-Produkt angesehen<sup>3)</sup>.

Nach der Synthese weiterer Konfigurations-Isomere ergaben sich Hinweise für eine *cis-trans*-Struktur<sup>4)</sup> für **1**. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse sollten die sterischen Verhältnisse von **1** dreidimensional geklärt werden, besonders auch deshalb, weil auf Grund des Kontaktes der beiden Doppelbindungen Deformationen des Molekülgerüsts zu erwarten waren.

### Ergebnisse

Die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter stehen zusammen mit ihren geschätzten Standardabweichungen (e.s.d.) in Tab. 1 und Tab. 2. Die experimentell ermittelten Bindungslängen und -winkel und ihre e.s.d. sind in Tab. 3 aufgeführt. Die gemittelte Standardabweichung der C—C-Bindungen beträgt 0,0025 Å, die der C—H-Bindungen 0,02 Å. Für die C—C—C-, C—C—H-Bindungswinkel haben sie die Werte von 0,17° und 1,0°. Die „chemisch äquivalenten“ C—C-Bindungslängen und -winkel der Benzolkerne wurden zunächst nach Symmetrie *m* pro Ring und anschließend über alle vier Phenyleinheiten gemittelt. Diese Werte zusammen mit ihren Streuwerten sind neben den Bindungslängen und -winkeln des Zwölfrings in Abbild. 1 dargestellt. Die Streuwerte (im Mittel 0,003 Å bzw. 0,2°) stimmen mit den Standardabweichungen  $\sigma$  sehr gut überein. Eine weitergehende Mittelung außerhalb der Benzolkerne ist, wie auch aus den Streuwerten (Tab. 3) ersichtlich ist, wegen der fehlenden Symmetrie nicht angebracht.

### Molekülkonformation

Die transannulare abstoßende Wechselwirkung der C-Atome der *cis*- und *trans*-Doppelbindung übt den beherrschenden Einfluß auf die Molekülkonformation von **1** aus. Sie bewirkt eine Abspreizung der Substituenten an den beiden Biphenylsystemen. Dies hat zur Folge, daß die Biphenylachsen nach außen gebogen sind. Die Winkel, welche die Achsen C(3)—C(21) und C(18)—C(28) bzw. C(8)—C(24) und C(13)—C(25) miteinander bilden, betragen beide 198°, das bedeutet eine Abweichung von 9° pro Phenylring aus der Geraden. Die Phenylringebenen sind gegeneinander unter einem Winkel von 59,0° für Ring I gegen IV und 54,9° für II gegen III verdreht. Die unmittel-

<sup>2)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969).

<sup>3)</sup> G. Wittig, G. Koenig und K. Clauß, *Liebigs Ann. Chem.* **593**, 127 (1955).

<sup>4)</sup> G. Wittig und G. Skipka, in Vorbereitung; Dissertation G. Skipka, Univ. Heidelberg 1971.

Tab. 1 Atomkoordinaten ( $\bar{R}$ ) und ihre Standardabweichungen bezogen auf die Achsen  $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$ ,  $\underline{c}$

Atom	$\underline{x}$	$\sigma$	$\underline{y}$	$\sigma$	$\underline{z}$	$\sigma$
C (1)	-0.14909	13	0.61879	24	-0.16920	10
C (2)	-0.23528	14	0.67600	26	-0.16092	11
C (3)	-0.21332	14	0.75680	27	-0.09345	11
C (4)	-0.10545	14	0.77813	25	-0.03496	11
C (5)	0.09478	12	0.75565	22	0.02646	9
C (6)	0.19598	12	0.70566	21	0.04501	8
C (7)	0.28894	13	0.81189	23	0.18090	9
C (8)	0.37225	13	0.89693	23	0.24375	9
C (9)	0.46344	13	0.95475	23	0.24140	9
C(10)	0.47177	12	0.92127	22	0.17703	9
C(11)	0.51767	13	0.71954	22	0.07375	10
C(12)	0.56026	14	0.69801	24	0.02557	10
C(13)	0.50084	14	0.75853	24	-0.04943	10
C(14)	0.39833	13	0.83241	23	-0.07538	9
C(15)	0.24011	12	0.93096	22	-0.06168	8
C(16)	0.14199	12	0.85877	21	-0.11035	8
C(17)	0.17902	14	0.60723	25	-0.17190	10
C(18)	0.16467	14	0.43924	27	-0.19633	11
C(19)	0.09310	15	0.33487	27	-0.18655	10
C(20)	0.03313	14	0.40279	23	-0.15578	9
C(21)	-0.03768	12	0.64045	20	-0.11133	8
C(22)	-0.01506	12	0.72071	21	-0.04135	9
C(23)	0.29338	12	0.78166	20	0.11326	8
C(24)	0.38934	11	0.83271	20	0.11224	8
C(25)	0.41526	12	0.79641	19	0.04958	8
C(26)	0.35132	11	0.84840	19	-0.02846	8
C(27)	0.12249	11	0.67807	21	-0.13757	8
C(28)	0.04457	12	0.57438	22	-0.13172	8

Tab. 1 Fortsetzung

Atom	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$	$\bar{u}$	$\bar{v}$	$\bar{w}$
H (1)	-0.1679	13	0.5625	22	-0.2201	10
H (2)	-0.3140	15	0.6588	25	-0.2041	11
H (3)	-0.2738	15	0.8033	25	-0.0863	11
H (4)	-0.0883	13	0.8356	22	0.0161	10
H (5)	0.0886	12	0.8371	21	0.0640	9
H (6)	0.2107	11	0.6239	19	0.0104	8
H (7)	0.2197	13	0.7727	21	0.1820	9
H (8)	0.3633	12	0.9187	22	0.2890	10
H (9)	0.5225	14	1.0193	22	0.2837	10
H(10)	0.5392	12	0.9570	21	0.1757	9
H(11)	0.5610	12	0.6850	21	0.1285	9
H(12)	0.6332	13	0.6381	20	0.0453	9
H(13)	0.5308	13	0.7465	21	-0.0829	9
H(14)	0.3557	12	0.8778	20	-0.1296	9
H(15)	0.2441	12	1.0533	23	-0.0447	9
H(16)	0.0731	12	0.9271	20	-0.1265	8
H(17)	0.2311	14	0.6816	23	-0.1807	10
H(18)	0.2059	14	0.3994	25	-0.2220	11
H(19)	0.0807	15	0.2137	28	-0.2063	11
H(20)	-0.0232	13	0.3365	22	-0.1509	9

bar an den Phenylringen substituierten C-Atome erfahren eine Abweichung aus der jeweiligen Ringebene (Tab. 4). Sie beträgt im Mittel für die Ringe II–IV 0.1 Å bezogen auf die Ebenen durch die „aromatischen“  $sp^2$ -Kohlenstoffatome, die sowohl dem Zwölfring als auch einem Phenylring angehören, und durch die Mittelpunkte der jeweiligen Benzolkerne. In den Phenylringen II und IV liegen die substituierten C-Atome auf verschiedenen Seiten der Ebenen, während sie sich im Phenylring III zwar auf der selben Seite befinden, aber unterschiedliche Abweichungen (0.04 Å gegenüber 0.2 Å) aufweisen. Dieser Abspreizung der Substituenten läuft eine Deformation der Phenylringe in Richtung auf eine Twistform parallel. Die Abweichungen der Ringatome A bis D (Tab. 4) von den oben definierten Ebenen II–IV betragen im Durchschnitt 0.044 Å. Die Deformationen am Phenylring I sind unbedeutend.

Tab. 2 Thermische Parameter ( $\times 10^4 \text{ \AA}^2$ ) und ihre Standardabweichungen  
bezogen auf die Achsen  $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$ ,  $\underline{c}$

Atom	$\underline{u}_{11}$	$\underline{v}$	$\underline{u}_{22}$	$\underline{b}$	$\underline{u}_{33}$	$\underline{c}$	$\underline{u}_{12}$	$\underline{c}$	$\underline{u}_{23}$	$\underline{c}$	$\underline{u}_{13}$	$\underline{c}$	Atom	$\overline{U}^2$	$\sigma$
C (1)	381	9	582	12	418	9	-94	8	37	9	122	8	H(1)	230	46
C (2)	321	9	731	13	563	11	-64	9	83	10	132	8	H(2)	406	54
C (3)	378	9	714	14	670	12	41	9	100	10	259	9	H(3)	405	54
C (4)	403	9	599	12	522	11	24	8	33	9	231	8	H(4)	250	47
C (5)	383	9	498	10	359	8	-49	7	-3	8	179	7	H(5)	161	43
C (6)	348	8	453	9	313	8	-53	7	35	7	150	7	H(6)	96	38
C (7)	382	8	586	11	378	9	-59	8	3	8	199	7	H(7)	178	45
C (8)	450	9	605	12	357	8	-28	8	-42	8	197	8	H(8)	215	44
C (9)	372	8	545	11	366	9	-51	8	-57	8	127	7	H(9)	187	44
C (10)	318	8	499	10	387	8	-36	7	11	7	143	7	H(10)	200	42
C (11)	411	9	445	10	414	9	5	8	18	8	201	8	H(11)	170	42
C (12)	393	9	481	11	574	11	-11	8	-39	9	253	8	H(12)	142	43
C (13)	457	10	572	11	510	10	-100	8	-95	9	301	8	H(13)	221	45
C (14)	417	9	524	11	384	9	-127	8	-26	8	209	8	H(14)	149	42
C (15)	386	8	407	9	362	8	-27	7	36	7	192	7	H(15)	163	43
C (16)	348	8	430	9	352	8	0	7	70	7	167	7	H(16)	121	40

Tab. 2 Fortsetzung

Atom	$\bar{U}_{11}$	$\sigma$	$\bar{U}_{22}$	$\sigma$	$\bar{U}_{33}$	$\sigma$	$\bar{U}_{12}$	$\sigma$	$\bar{U}_{13}$	$\sigma$	Atom	$\bar{U}^2$	$\sigma$
C(17)	387	9	613	9	453	9	-68	8	208	8	H(17)	285	50
C(18)	470	10	691	14	539	11	-61	10	233	9	H(18)	355	54
C(19)	528	10	524	12	475	10	-41	9	167	8	H(19)	340	54
C(20)	459	10	495	11	407	9	-91	8	170	8	H(20)	243	45
C(21)	339	8	427	9	379	8	-60	7	151	7			
C(22)	337	8	460	10	393	8	-30	7	156	7			
C(23)	340	8	412	9	333	8	-11	7	142	6			
C(24)	327	7	376	8	307	7	8	7	128	6			
C(25)	332	8	347	9	364	8	-62	7	170	6			
C(26)	339	8	375	9	362	8	-92	7	171	7			
C(27)	324	8	464	10	279	7	-4	7	95	6			
C(28)	346	8	457	10	283	7	-42	7	97	6			

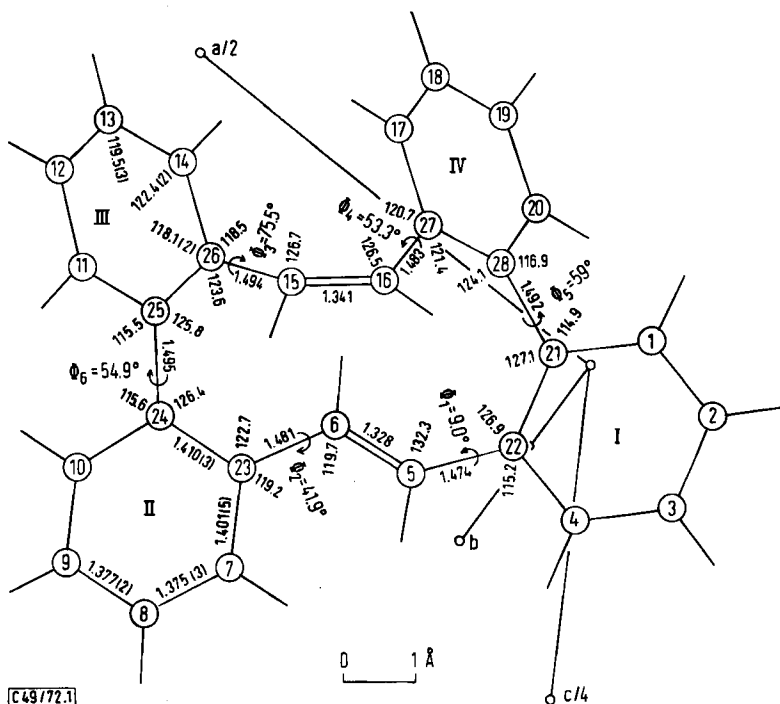
Tab. 3 Experimentell bestimmte Bindungslängen ( $\bar{R}$ ) und -winkel ( $^{\circ}$ ). In Klammern stehen die Standardabweichungen  $\delta$ .

I	Phenylring				Mittel- werte	Streu- werte			
	II	III	IV						
C(1) -C(21)	1.406(2)	0(10)-C(24)	1.406(2)	0(11)-C(25)	1.395(2)	C(20)-C(28)	1.402(2)	1.401	0.005
C(4) -C(22)	1.406(3)	0(7) -C(23)	1.404(3)	0(14)-C(26)	1.396(3)	0(17)-C(27)	1.395(3)		
C(1) -C(2)	1.371(3)	0(9) -C(10)	1.374(3)	0(11)-C(12)	1.374(3)	0(19)-C(20)	1.371(3)	1.375	0.003
C(3) -C(4)	1.376(2)	0(7) -C(8)	1.378(2)	0(13)-C(14)	1.380(3)	0(17)-C(18)	1.375(3)		
C(2) -C(3)	1.375(3)	0(8) -C(9)	1.375(3)	0(12)-C(13)	1.380(2)	0(18)-C(19)	1.377(3)	1.377	0.002
C(21) -C(22)	1.414(2)	0(23)-C(24)	1.409(3)	0(25)-C(26)	1.411(2)	0(27)-C(28)	1.407(3)		
C(5) -C(22)	1.474(2)	0(6) -C(23)	1.481(2)	0(15)-C(26)	1.494(2)	C(16)-C(27)	1.483(2)	1.410	0.003
C(21) -C(28)	1.492(3)	0(24)-C(25)	1.495(2)						
C(5) -C(6)	1.328(2)	0(15)-C(16)	1.341(2)					1.483	0.007
C(1) -H(1)	1.01(2)	0(7) -H(7)	1.03(2)	0(11)-H(11)	0.98(2)	C(17)-H(17)	1.01(2)		
C(2) -H(2)	1.01(2)	0(8) -H(8)	0.99(2)	0(12)-H(12)	1.00(2)	C(18)-H(18)	0.99(2)	1.00	0.02
C(3) -H(3)	1.00(2)	0(9) -H(9)	0.97(1)	0(13)-H(13)	0.96(2)	C(19)-H(19)	1.00(2)		
C(4) -H(4)	1.03(2)	0(10)-H(10)	1.00(2)	0(14)-H(14)	1.00(2)	C(20)-H(20)	0.99(2)		

Tab. 3 Fortsetzung

I		II		III		IV		Mittel- Streu- werte
Phenylring		Phenylring		Phenylring		Phenylring		
C (2)-C (1)-C(21)	122.6(2)	C (9)-C(10)-C(24)	122.6(2)	C(12)-C(11)-C(25)	122.6(1)	C(19)-C(20)-C(28)	122.1(2)	
C (3)-C (4)-C(22)	122.4(2)	C (8)-C (7)-C(23)	122.1(2)	C(13)-C(14)-C(26)	122.4(2)	C(18)-C(17)-C(27)	122.2(2)	122.4
C (1)-C (2)-C (3)	119.4(1)	C (6)-C (9)-C(10)	119.2(1)	C(11)-C(12)-C(13)	118.9(2)	C(18)-C(19)-C(20)	119.2(2)	
C (2)-C (3)-C (4)	119.7(2)	C (7)-C (8)-C (9)	119.9(2)	C(12)-C(13)-C(14)	119.6(2)	C(17)-C(18)-C(19)	119.8(2)	119.5
C (1)-C(21)-C(22)	118.0(2)	C(10)-C(24)-C(23)	118.0(2)	C(11)-C(25)-C(26)	118.3(2)	C(20)-C(28)-C(27)	118.5(2)	
C (4)-C(22)-C(21)	117.8(1)	C (7)-C(23)-C(24)	118.1(1)	C(14)-C(26)-C(25)	117.8(1)	C(17)-C(27)-C(28)	117.9(2)	118.1
C(22)-C(21)-C(28)	127.1(1)	C(23)-C(24)-C(25)	126.4(1)	C(24)-C(25)-C(26)	125.8(1)	C(21)-C(28)-C(27)	124.1(2)	
C (5)-C(22)-C(21)	126.9(2)	C (6)-C(23)-C(24)	122.7(2)	C(15)-C(26)-C(25)	123.6(2)	C(16)-C(27)-C(28)	121.4(2)	124.8
C (1)-C(21)-C(28)	114.9(2)	C(10)-C(24)-C(25)	115.6(1)	C(11)-C(25)-C(24)	115.5(1)	C(20)-C(28)-C(21)	116.9(2)	
C (4)-C(22)-C (5)	115.2(2)	C (6)-C(23)-C (7)	119.2(2)	C(14)-C(26)-C(15)	118.5(1)	C(16)-C(27)-C(17)	120.7(2)	117.1
C (6)-C (5)-C(22)	132.3(2)	C (5)-C (6)-C(23)	119.7(2)	C(16)-C(15)-C(26)	126.7(2)	C(15)-C(16)-C(27)	126.5(1)	126.3
C(21)-C (1)-H (1)	119.6(10)	C(24)-C(10)-H(10)	117.4(9)	C(25)-C(11)-H(11)	116.9(12)	C(28)-C(20)-H(20)	115.1(11)	
C(22)-C (4)-H (4)	117.3(10)	C(23)-C (7)-H (7)	118.1(9)	C(26)-C(14)-H(14)	118.0(12)	C(27)-C(17)-H(17)	119.6(12)	117.8
C (2)-C (1)-H (1)	117.6(10)	C (9)-C(10)-H(10)	120.0(9)	C(12)-C(11)-H(11)	120.3(12)	C(19)-C(20)-H(20)	122.8(11)	
C (3)-C (4)-H (4)	120.3(10)	C (8)-C (7)-H (7)	119.8(10)	C(13)-C(14)-H(14)	119.5(12)	C(18)-C(17)-H(17)	118.1(12)	119.8
C (1)-C (2)-H (2)	120.0(14)	C(10)-C (9)-H (9)	116.4(14)	C(11)-C(12)-H(12)	119.7(11)	C(20)-C(19)-H(19)	121.1(14)	
C (4)-C (3)-H (3)	118.8(10)	C (7)-C (8)-H (8)	118.5(9)	C(14)-C(13)-H(13)	121.0(8)	C(17)-C(18)-H(18)	117.4(11)	119.4
C (3)-C (2)-H (2)	120.5(14)	C (8)-C (9)-H (9)	122.4(14)	C(13)-C(12)-H(12)	121.4(11)	C(16)-C(19)-H(19)	119.5(15)	
C (2)-C (3)-H (3)	121.4(9)	C (9)-C (8)-H (8)	121.5(9)	C(12)-C(13)-H(13)	119.4(8)	C(19)-C(18)-H(18)	122.7(11)	121.1
C(22)-C (5)-H (5)	110.9(8)	C(23)-C (6)-H (6)	117.5(7)	C(25)-C(15)-H(15)	113.0(8)	C(27)-C(16)-H(16)	114.6(9)	114.0
C (6)-C (5)-H (5)	116.8(8)	C (5)-C (6)-H (6)	122.5(7)	C(16)-C(15)-H(15)	120.4(8)	C(15)-C(16)-H(16)	118.5(8)	119.6





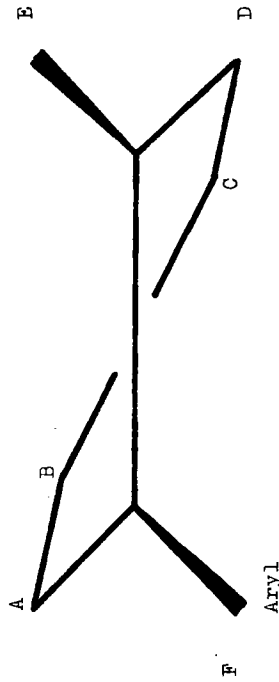
Abbild. 1. Gemittelte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) mit ihren Streuwerten (in Klammern) und die entsprechenden Einzelwerte für den Zwölfiring sowie die Verdrehungswinkel der Phenylringebenen untereinander und mit den Doppelbindungsebenen

Die sterische Spannung des Moleküls erzeugt an den Doppelbindungen kleinere Abweichungen aus der Planarität ihrer Ebenen. Der Torsionswinkel um die *cis*-Doppelbindung C(26)–C(15)–C(16)–C(27) von  $4.2^\circ$  ist ausschließlich auf eine Abweichung aus der Doppelbindungsebene zurückzuführen, da der Diederwinkel der Ebenen C(16)–C(15)–C(26) und H(15)–C(15)–C(16)  $1.2^\circ$  und der zwischen C(15)–C(16)–C(27) und C(15)–C(16)–H(16)  $6.9^\circ$  beträgt und somit der Mittelwert von  $4.0^\circ$  mit obigem Verdrehungswinkel um die *cis*-Doppelbindung übereinstimmt. Der entsprechende Winkel C(22)–C(5)–C(6)–C(23) um die *trans*-Doppelbindung von  $8.4^\circ$  setzt sich je zur Hälfte aus Torsion und „out of plane bending“ zusammen. Ein Maß für letzteren Effekt ist der Mittelwert von  $4.4^\circ$  für die Diederwinkel der folgenden Ebenen: C(6)–C(5)–C(22) und C(6)–C(5)–H(5):  $2.4^\circ$  sowie C(5)–C(6)–C(23) und C(5)–C(6)–H(6):  $6.4^\circ$ . Entsprechende Deformationen einer unkomplexierten *trans*-Doppelbindung mit  $7^\circ$  bzw.  $13^\circ$  für die erwähnten Anteile werden in dem Zehnringsystem *cis-trans-cis*-Cyclodeca-2.4.8-trien-1.6-dion beobachtet<sup>5)</sup>, während dort die *cis*-Doppelbindungen weitgehend eben sind.

Nach den Regeln von Woodward und Hoffmann<sup>2)</sup> ist für die synchrone, thermische Reaktion zweier Doppelbindungen [ $\pi_2^s + \pi_2^a$ ] zu einem Cyclobutansystem ein Winkel

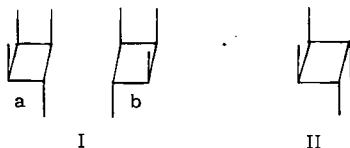
<sup>5)</sup> O. Kennard, D. L. Wampler, J. C. Coppola, W. D. S. Motherwell, D. G. Watson und A. C. Larson, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B** 27, 1116 (1971), dort weitere Literaturangaben.

Tab. 4 Abweichungen ( $\text{\AA}$ ) von den Ebenen, die jeweils durch die beiden substituierten aromatischen C-Atome und den Schwerpunkt des Benzolkerns gelegt wurden.



Ring	A	B	C	D	E	F
I	0.022	0.009	0.015	0.016	-0.018	0.022
II	0.041	0.040	0.030	0.051	0.115	0.091
III	0.048	0.049	0.036	0.061	-0.040	0.196
IV	0.041	0.044	0.034	0.050	0.012	0.227

von  $90^\circ$  zwischen den Doppelbindungen und den Knotenebenen der  $\pi$ -Elektronen erforderlich. Da die experimentell ermittelten Werte von  $50.5^\circ$  und  $31^\circ$  diese Bedingungen nicht optimal erfüllen, wird thermisch das Produkt einer mehrstufigen Reaktion<sup>3,4)</sup> erhalten, wobei sich das der Ausgangsgeometrie der *cis*- und *trans*-Doppelbindungen entsprechende unsymmetrische Cyclobutan I bildet, dessen Strukturklärung wegen der sterischen Spannung an der unsymmetrischen Seite vorgesehen ist. Bei einer synchronen Reaktion müßte das symmetrische Cyclobutan II entstehen.

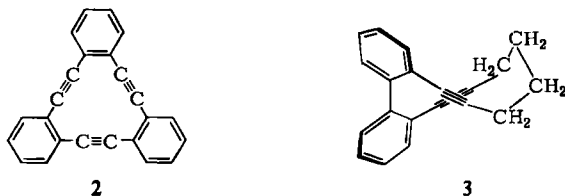


Photochemisch erfolgt eine *trans-cis*-Isomerisierung an der *trans*-Doppelbindung, obwohl auf Grund des nur mäßig großen Diederwinkels von  $31^\circ$  zwischen den Ebenen der  $\pi$ -Elektronen die Erfordernisse für eine photochemisch erlaubte  $[\pi 2_a + \pi 2_a]$ -Reaktion (optimale Bedingung: ein Überkreuzungswinkel der Doppelbindungen von  $90^\circ$  und parallele Anordnung der Knotenebenen<sup>2)</sup>) nicht so ungünstig wären wie für den oben diskutierten thermischen Fall.

Das Molekül I ist asymmetrisch und liegt in der untersuchten Kristallform als Enantiomerenpaar vor.

### Bindungslängen und -winkel

Die nach dem im Kapitel „Ergebnisse“ beschriebenen Verfahren gemittelten Bindungslängen und -winkel innerhalb der Phenylringe (Abbild. 1; s. auch Tab. 3) stimmen gut mit den entsprechenden Werten von an Zwölfringssystemen ankondensierten und somit *ortho*-substituierten Benzolringen der Verbindungen 2<sup>6)</sup> und 3<sup>1)</sup> überein und weisen die gleichen dort diskutierten Unterschiede auf.



Vergleicht man die vier  $sp^2$ - $sp^2$ -Einfachbindungen von den Phenylringen zu den Doppelbindungen unter Berücksichtigung der Verdrillungswinkel der Phenylring- und Doppelbindungsebenen (Abbild. 1) miteinander, so erkennt man, daß mit zunehmendem Verdrillungswinkel die Bindungslänge zunimmt. Trägt man diese Bindungslänge gegen den Cosinus der Verdrillungswinkel auf, so liegen sämtliche Punkte sehr gut auf einer Geraden (Abbild. 2). Offenbar scheint die Variation dieser Bindungslänge in der Hauptsache auf Konjugationseffekte zwischen den  $\pi$ -Elektronen

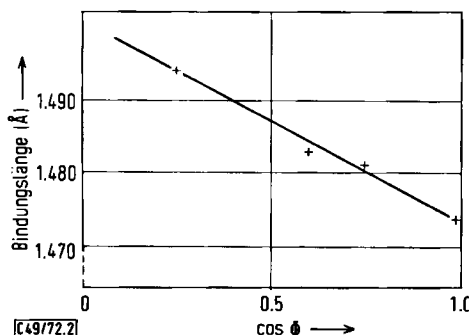
<sup>6)</sup> H. Irrgartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. 103, 1119 (1970).

der Phenylringe und der Doppelbindungen zurückzuführen zu sein. Abstoßende Wechselwirkungen der 1...3- und 1...4-Kontakte lassen aus den experimentell ermittelten Abständen (Tab. 5) keinen eindeutigen Einfluß auf diese Bindungslänge erkennen, sollten aber bei starker Wirksamkeit das Bild der Geraden in Abbild. 2 stören.

Tab. 5 Einige kurze intramolekulare Kontakte ( $\text{\AA}$ )

1...3 - Abstände		1...4 - Abstände					
innerhalb		außerhalb		innerhalb	außerhalb des 12-Rings		
C(22)...C(28)	2.60	C (1)...C(28)	2.44	C(22)...C(27)	3.35	C (1)...C(20)	2.95
C(23)...C(25)	2.59	C(10)...C(25)	2.46	C(23)...C(26)	3.36	C(10)...C(11)	2.91
C(24)...C(26)	2.59	C(11)...C(24)	2.45	C (6)...C(21)	3.23	C (5)...C (7)	2.94
C(21)...C(27)	2.56	C(20)...C(21)	2.47	C (5)...C(28)	3.20	C(14)...C(16)	3.29
C (5)...C(21)	2.58	C (4)...C (5)	2.43	C (6)...C(25)	3.10	C(15)...C(17)	3.17
C (6)...C(24)	2.54	C (6)...C (7)	2.49	C(15)...C(24)	3.12	C(26)...C(27)	3.12
C(15)...C(25)	2.56	C(14)...C(15)	2.48	C(16)...C(21)	3.03		
C(16)...C(28)	2.52	C(16)...C(17)	2.50				
C (6)...C(22)	2.56	C(16)...C(26)	2.54				
		C(15)...C(27)	2.52				
		C (5)...C(23)	2.43				
Weitere C...C - Abstände							
innerhalb		außerhalb des 12-Rings					
C (6)...C(15)	3.05	C (6)...C(27)	3.26	C (5)...C(16)	3.22	C(14)...C(17)	3.20
C (6)...C(16)	3.04	C (6)...C(28)	3.24	C (5)...C(27)	3.54	C(14)...C(27)	3.61
C (6)...C(26)	3.36	C (5)...C(15)	3.56	C(15)...C(23)	3.39	C(17)...C(26)	3.25
				C(16)...C(22)	3.31		
C...H - Abstände		außerhalb des 12-Rings		H...H - Abstände			
innerhalb							
C(22)...H(6)	2.88	C (1)...H(20)	2.72	H(14)...H(17)	2.15		
C(24)...H(6)	2.81	C(20)...H (1)	2.73	H (4)...H (5)	2.16		
C(21)...H(6)	3.08	C(10)...H(11)	2.67	H (5)...H (7)	2.20		
C(25)...H(6)	2.89	C(11)...H(10)	2.65	H(10)...H(11)	2.40		
C(28)...H(6)	2.64	C(14)...H(17)	2.51	H (1)...H(20)	2.51		
C(26)...H(6)	3.01	C(15)...H(17)	3.02				
C(27)...H(6)	2.60	C(26)...H(17)	2.93				
C(15)...H(6)	2.93	C(17)...H(14)	3.03				
C(16)...H(6)	2.79	C (5)...H (7)	2.69				
C(21)...H(16)	2.82	C (7)...H (5)	2.60				
C(22)...H(16)	3.02						

Auffallend ist der signifikante Unterschied der Doppelbindungslängen. Die *cis*-Doppelbindung mit 1.341  $\text{\AA}$  ist länger als die *trans*-Doppelbindung mit 1.328  $\text{\AA}$ . Auf Grund der Verdrehungswinkel der Phenylringebenen gegenüber der Ebene der *cis*-Doppelbindung von  $\Phi_3 = 75.5^\circ$  und  $\Phi_4 = 53.3^\circ$  hätte diese eher kürzer sein sollen als die *trans*-Doppelbindung, die zumindest einseitig bei  $\Phi_1 = 9.0^\circ$  die Möglichkeit der Konjugation zum Phenylring hin hat ( $\Phi_2 = 41.9^\circ$ ; Abbild. 1). Einen verlängernden Effekt auf die *trans*-Doppelbindung sollte auch ihr Torsionswinkel haben, da er in diesem Fall größer ist als für die *cis*-Bindung. Der für die *cis*-Bindung zusätzliche nahe 1...4-Kontakt C(26)...C(27): 3.118  $\text{\AA}$  ist nicht so ungewöhnlich kurz, als daß er einen großen Einfluß ausüben könnte, zumal die 1...3-Kontakte (Tab. 5) im Mittel auf der *trans*-Seite kürzer sind als an der *cis*-Bindung. Strukturbeispiele jüngeren



Abbild. 2. Die Bindungslängen zwischen den Phenylringen und den Doppelbindungen in Abhängigkeit vom Cosinus ihres Verdrehungswinkels

Datums mit intramolekularer Vergleichsmöglichkeit (*cis-trans-cis*-Cyclodeca-2.4.8-trien-1.6-dion<sup>5)</sup>, Pyrimidin-Phototetrameres<sup>7)</sup> mit innerem Zwölfring) zeigen ebenfalls diesen Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Doppelbindung.

Die durch die transannulare Wechselwirkung bedingte sterische Spannung bewirkt bei den Winkeln an den Phenylringen innerhalb des Zwölfrings eine Aufweitung auf durchschnittlich 124.8° gegenüber dem theoretischen Wert von 120° (Tab. 3 und Abbild. 1).

Die komplementären Winkel auf der Außenseite sind dann natürlich kleiner als 120° (117.1°).

### Intramolekulare Abstände

Der Mittelpunktsabstand der beiden Doppelbindungen beträgt 3.086 Å. Der entsprechende Wert von 3.034 Å für die überkreuzte Dreifachbindung in **3**<sup>1)</sup> ist noch kleiner. Die Abstände der sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatome der *trans*-Doppelbindung zu der *cis*-Bindung sind unsymmetrisch. C(6) hat zu C(15) und C(16) die Abstände von 3.054 bzw. 3.044 Å, während C(5) mit 3.564 bzw. 3.220 Å weiter von der *cis*-Doppelbindung entfernt ist. Dies mag eine zusätzliche Ursache dafür sein, daß die beiden Doppelbindungen keine synchrone Dimerisierung eingehen.

Wegen der Aufweitung im Innern des Zwölfrings sind die 1...4-Abstände (Tab. 5) an den Biphenylgruppen innerhalb des Zwölfrings um durchschnittlich 0.42 Å länger als auf der Außenseite. In **3** beläuft sich dieser Unterschied auf 0.44 Å entsprechend dem größeren Verbiegungswinkel an den Biphenylachsen von 198° gegenüber 193° bei **1**. Hervorgerufen durch die transannulare Wechselwirkung, sind auch alle 1...3-Abstände (Tab. 5) auf der Innenseite des Zwölfrings mit einem durchschnittlichen Wert von 2.57 Å länger als auf der Außenseite, wo sie im Mittel nur 2.47 Å lang sind.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß das Wasserstoffatom H(6) zu sämtlichen Zwölfring-C-Atomen kurze Abstände hat (Tab. 5). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer Lösung von **1** sollte sich dieses Proton durch eine spezielle Absorption auszeichnen. Besonders der Einfluß der *cis*-Doppelbindung sollte eine Verschiebung nach höherem

<sup>7)</sup> J. L. Flippen, R. D. Gilardi, I. L. Karle, D. F. Rhoades und S. Y. Wang, J. Amer. chem. Soc. **93**, 2556 (1971).

<sup>8)</sup> N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, N. M. R. Spectra Catalog, Nr. 305 und 306, Varian assoc., Palo Alto, California 1962.

Feld bewirken. Die Protonen der *cis*- und *trans*-Doppelbindung absorbieren jedoch bei fast gleichen  $\tau$ -Werten ( $\tau$  3.50 und  $\tau$  3.53 in CS<sub>2</sub><sup>4)</sup>), wobei erstere im selben Bereich wie die entsprechenden Protonen am *cis*-Stilben ( $\tau$  3.45<sup>8)</sup>) absorbieren.

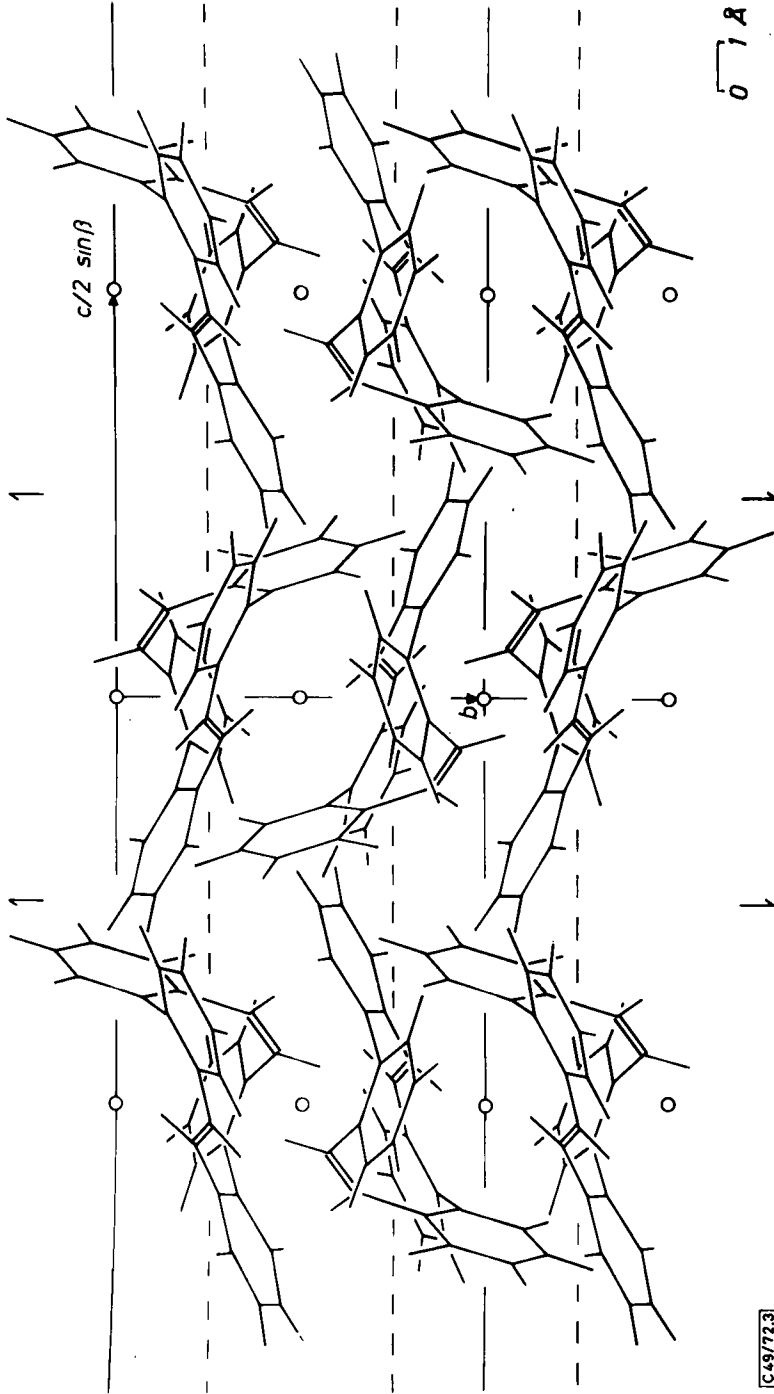
Tab. 6 Intermolekulare Abstände ( $\text{\AA}$ ). Als Grenzzradien wurden für C 1.85 und für H 1.30  $\text{\AA}$  festgelegt.

A <sub>000</sub> <sup>*)</sup>	B <sub>111</sub>		A <sub>000</sub>	B <sub>010</sub>	
H (2)	H (9)	2.58	C (8)	H(17)	3.09
H (2)	H(10)	2.41		$\bar{A}_{020}$	
	$\bar{B}_{011}$		C (3)	C (7)	3.69
C(18)	C (1)	3.59	C (4)	C (5)	3.63
	$\bar{B}_{001}$		C (4)	H (5)	3.08
C(27)	C(19)	3.50		$\bar{B}_{110}$	
C(27)	H(19)	2.99	C(23)	H (9)	3.11
C(28)	H(19)	3.00	C(24)	H (9)	3.04
C (1)	H(18)	2.90	H(11)	H (8)	2.53
C (2)	H(18)	3.11		$\bar{A}_{110}$	
	B <sub>011</sub>		C(11)	C(12)	3.68
C(13)	H (8)	3.13	C(12)	C(12)	3.41
C(17)	H (8)	3.05	C(18)	H(12)	2.98
C(18)	H (8)	3.14		B <sub>110</sub>	
H(17)	H (8)	2.35	C (9)	H (2)	2.87
H(18)	H (8)	2.53	C(10)	H (2)	2.80
	$\bar{A}_{010}$			$\bar{A}_{120}$	
C(20)	C (4)	3.69	C(25)	C(13)	3.66
C(20)	H (4)	3.11	C(11)	C(14)	3.68
C (2)	C (6)	3.64	C(13)	C(26)	3.58
			C(14)	H(10)	3.04
			H(14)	H(10)	2.46

Koordinaten äquivalenter Lagen  
Symbol

$\underline{x}$	$\underline{y}$	$\underline{z}$	A
$-\underline{x}$	$-\underline{y}$	$-\underline{z}$	$\bar{A}$
$\underline{x}$	$0.5-\underline{y}$	$0.5+\underline{z}$	B
$-\underline{x}$	$0.5+\underline{y}$	$0.5-\underline{z}$	$\bar{B}$

\*)  $A_{pqr}$  bezeichnet die Koordinaten  $\underline{p}+\underline{x}$ ,  $\underline{q}+\underline{y}$ ,  $\underline{r}+\underline{z}$  bezogen auf die Achsen  $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$  und  $\underline{c}$ .



Abbild. 3. Packungsanordnung der Moleküle von 1 entlang c

C49/72.3

Das äußere und innere Proton an der *trans*-Doppelbindung haben sicher verschiedene chemische Umgebung. Das gefundene Singulett läßt darauf schließen, daß die *trans*-Doppelbindung in der Zeitskala der Kernresonanz bei Raumtemperatur schnell um die Achse C(22)–C(23) rotiert. Dieser Vorgang bewirkt außerdem eine gegenseitige Überführung der Enantiomeren. Nimmt man für das *äußere* Proton den Wert des *trans*-Stilbens ( $\tau$  2.90<sup>8</sup>) an, so müßte das *innere* bei einem  $\tau$ -Wert von 3.9 absorbieren, der die obige Vermutung stützen würde.

### Packung der Moleküle im Kristall

Abbild. 3 zeigt die Packung der Moleküle von 1 in einer Projektion entlang *c*. Sie sind in Molekülstapeln angeordnet, wobei [010] die Stapelachse darstellt. Die einzelnen Stapel stehen untereinander durch die zweizählige Schraubenachse in Beziehung und sind auf Grund dieser Symmetriebeziehung miteinander verzahnt. Die Moleküle verschiedener Stapel gleicher Höhe werden durch die Gleitspiegelebene ineinander übergeführt. Die Molekülebene durch alle C-Atome ist zur *b*-Achse unter einem Winkel von 67° geneigt. Die kurzen intermolekularen Abstände, die in Tab. 6 stehen, zeigen keine ungewöhnlichen Werte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor *H. A. Staab*, der es mir ermöglichte, diese Arbeit durchzuführen. Herrn Professor *G. Wittig* und seinem Mitarbeiter Herrn Dr. *G. Skipka* gebührt mein Dank für die Substanzproben. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und der *Stiftung Volkswagenwerk*, Hannover, danke ich sehr für ihre Unterstützung. Herrn *H. Rodewald* danke ich für die Hilfe bei der Ausführung der Messungen und für das Zeichnen der Abbildungen.

### Beschreibung der Versuche

Die Kristalle, farblose Prismen mit Schmp. 163–164°, wurden uns von Prof. *Wittig* und Dr. *G. Skipka*, Heidelberg, zur Verfügung gestellt. Die Gitterkonstanten (Tab. 7) ergaben sich nach der Methode der kleinsten Quadrate aus 25 Reflexen hoher Ordnung ( $2\theta > 46^\circ$ ), die auf dem Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha_1$ - und  $\text{MoK}\alpha_2$ -Strahlung vermessen worden waren. Die Intensitäten ermittelten wir mit einem Kristall, der entlang  $b^*$  justiert war, auf einem Siemens-Diffraktometer (nach *Hoppe*) mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung nach dem Differenzfilter-Verfahren. Ein unabhängiger Satz von Reflexen wurde in einem Bereich von  $\sin\theta/\lambda \leq 0.66$  mit einer Schrittgeschwindigkeit von 0.24 Sek./0.02° in  $2\theta$  vermessen. Das Diffraktometer war on-line von einem Siemens-Rechner 305 gesteuert. Weitere Einzelheiten über das Meßverfahren und die Definition der nicht beobachteten Reflexe entnehme man früheren Arbeiten<sup>1,6</sup>. Von den 4584 vermessenen  $l(hkl)$  wurden 1389 als nicht beobachtet angesehen. Die Lorentz-Polarisationskorrektur wurde vorgenommen, auf Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Extinktion berücksichtigten wir durch Nachmessung der stärksten Reflexe mit einem Kristall, dessen Volumen 1/33 des Hauptkristalls betrug.

Tab. 7. Kristallographische Konstanten von 1

C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> ; Mol.-Gew. 356.5; Schmp. 163–164°	
$a = 13.981 \text{ \AA}$	$\sigma(a) = 0.009 \text{ \AA}$
$b = 7.786 \text{ \AA}$	$\sigma(b) = 0.001 \text{ \AA}$
$c = 19.981 \text{ \AA}$	$\sigma(c) = 0.009 \text{ \AA}$
$\beta = 120.25^\circ$	$\sigma(\beta) = 0.06^\circ$

Auslöschungen:  $h0l$  für  $l$  ungerade,  $0k0$  für  $k$  ungerade; Raumgruppe:  $P2_1/c$ .

$V = 1879.0 \text{ \AA}^3$ ;  $D_{\text{ber.}} = 1.26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  für  $z = 4$ ;  $F(000) = 752$ ;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.77 \text{ cm}^{-1}$ .



Die Struktur von **1** wurde mit direkten Verfahren nach der „multisolution symbolic-addition“-Methode<sup>9)</sup> mit Hilfe des Programms LSAM 2<sup>10)</sup> gelöst.

Folgende Reflexe erhielten zu Beginn automatisch positive Vorzeichen bzw. Symbole: 2 4 1 ( $E = 3.21$ ) +; -3 6 7 ( $E = 3.17$ ) +; 1 1 3 ( $E = 2.44$ ) +; 0 2 2 ( $E = 2.68$ ) a; -9 2 15 ( $E = 3.30$ ) b; -3 6 8 ( $E = 3.01$ ) c; -10 1 14 ( $E = 2.95$ ) d. Aus 328  $E(hkl)$ , denen aus einer Gesamtzahl von 347  $E(hkl) \geq 1.80$  ein Vorzeichen bzw. ein Symbol zugeordnet wurde, ergaben sich folgende Beziehungen zwischen den Symbolen (mit den Wahrscheinlichkeiten  $P$  in Klammern):

$$\begin{aligned} a = c = d &= - (1.0000); \quad acd = - (1.0000); \quad ad = + (1.0000) \\ cd &= + (1.0000); \quad ac = + (1.0000); \quad abd = + (1.0000) \\ bc &= - (1.0000); \quad abcd = - (1.0000); \quad ab = - (1.0000) \\ abc &= + (0.9975); \quad bcd = + (0.9939); \quad bd = - (0.9729) \\ b &= + (0.7613) \end{aligned}$$

Aus einer Fourier-Synthese von 345  $E(hkl)$  mit den Vorzeichen des Satzes, der von den fünf erzeugten die höchsten Wahrscheinlichkeitskriterien besaß ( $a = c = d = -$ ;  $b = +$ ), konnte die Lage der Kohlenstoffatome eindeutig bestimmt werden. Sämtliche Vorzeichen stimmten mit denen vom letzten Verfeinerungszyklus überein.

Eine Verfeinerung mit diesen Koordinaten im Vollmatrixverfahren senkte den  $R$ -Wert ( $R = \sum |kF_o - |F_c|| / \sum kF_o$ ) nach drei Kleinst-Quadrat-Zyklen für 429 Reflexe niedriger Ordnung ( $\sin\Theta/\lambda \leq 0.3$ ) von  $R = 0.20$  auf  $R = 0.09$ . In weiteren Verbesserungszyklen wurde der  $\sin\Theta/\lambda$ -Bereich schrittweise erweitert, die Wasserstoffatome wurden hinzugefügt, die Temperaturparameter der Kohlenstoffatome anisotrop verbessert und ein Blockmatrix-Verfahren eingeführt, wobei jeweils ein halber Phenylring bzw. ein halber Phenylring und das direkt gebundene C-Atom einer Doppelbindung mit den dazugehörigen Wasserstoffatomen einem Block zugeteilt wurden. Der erste Block enthielt zusätzlich den Skalenfaktor. Der letzte Verbesserungszyklus mit anisotropen Temperaturparametern der C-Atome und isotropen für die H-Atome ergab unter Einschluß aller Reflexe einen endgültigen  $R$ -Wert von 0.052 (ohne nicht beobachtete Reflexe) bzw. 0.057 (einschließlich nicht beobachteter Reflexe). 352  $F(hkl)$  der 1389 nicht beobachteten Reflexe, für die  $|F_c| \geq kF_o$  galt, wurden in den letzten Zyklen mit einbezogen. Neun der stärksten Reflexe (204, 112, 110, 020, 021, 022, 122, 123, 222) erhielten das Gewicht Null, da bei ihnen trotz der Nachmessungen mit dem kleinen Kristall  $kF_o - |F_c| \leq -3.0$  war. Folgende Atomformfaktoren wurden verwendet:  $f_C^{11)}$ ;  $f_H^{12)}$ . Eine Liste der  $kF_o$  und  $F_c$  steht auf Anfrage zur Verfügung.

Sämtliche Rechnungen wurden auf der IBM 360/44 im Rechenzentrum der Universität Heidelberg ausgeführt.

<sup>9)</sup> G. Germain und M. M. Woolfson, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 24**, 91 (1968).

<sup>10)</sup> G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta crystallogr. [Copenhagen] **A 27**, 368 (1971).

<sup>11)</sup> J. Berghuis, I. J. M. Haanapel, M. Potters, B. D. Loopstra, C. H. Mac Gillavry und A. L. Veenendal, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 478 (1955).

<sup>12)</sup> R. McWeeny, Acta crystallogr. [Copenhagen] **4**, 513 (1951).