

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, XVI¹⁾

Kristall- und Molekularstruktur von 5,6,12,13-Tetrahydro-8,9,10,11-tetrahydro-7H-dibenzo[a,c]cyclotridecen

Hermann Irngartinger

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 19. Mai 1976

Die Kristallstruktur der Titelverbindung wurde mit direkten Methoden gelöst und bis zu einem R -Wert von 0,056 verfeinert. Die Dreifachbindungen sind unter einem Winkel von $64,0^\circ$ gekreuzt angeordnet und zeigen einen Mittelpunktsabstand von 3,174 Å. Auf Grund der transannularen Abstoßung innerhalb des dreizehngliedrigen Ringsystems ist die Acetylengruppe um $4,1^\circ$ bzw. $4,6^\circ$ aus der linearen Anordnung *cisoid* deformiert. Die übrigen Winkel sind aufgeweitet. Die Länge der $[\text{CH}_2]_5$ -Brücke entspricht in der vorliegenden Konformation der einer $\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2$ -Gruppe. Das chirale Molekül liegt auf einer zweizähligen kristallographischen Achse.

Intramolecular Interactions of Triple Bonds, XVI¹⁾

The Crystal and Molecular Structure of 5,6,12,13-Tetrahydro-8,9,10,11-tetrahydro-7H-dibenzo[a,c]cyclotridecene

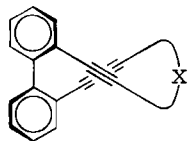
The crystal structure of the title compound was solved by direct methods and has been refined to $R = 0.056$. The triple bonds are crossed by an angle of 64.0° . Their centres have a distance of 3.174 Å. Because of transannular repulsion within the thirteen-membered ring system the acetylene group deviates by 4.1° and 4.6° respectively in a *cisoid* manner from a linear arrangement. The other angles are enlarged. In the present conformation the length of the $[\text{CH}_2]_5$ -bridge corresponds the length of the $\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2$ -group. The chiral molecule lies on a crystallographic twofold axis.

Die vorliegende Röntgenstrukturanalyse von 5,6,12,13-Tetrahydro-8,9,10,11-tetrahydro-7H-dibenzo[a,c]cyclotridecen (1), einem cyclischen, dreizehngliedrigen „2,2'-Bis(1-alkinyl)biphenyl“, schließt sich an unsere Strukturuntersuchungen über die entsprechenden Zwölftringssysteme 2–4^{1,2)} mit überkreuzten Dreifachbindungen an. Auf Grund der transannularen Wechselwirkungen innerhalb der sterisch gespannten Ringsysteme 2–4 ergaben sich vor allem Winkeldeformationen an den Ringgerüsten. Durch die Untersuchung von 1 sollte geklärt werden, wie weit die sterische Spannung durch den Einbau eines weiteren Ringgliedes reduziert werden kann. Die Verbindungen 1–4 unterscheiden sich in der Verklammerung der 2,2'-Bis(1-alkinyl)biphenyl-Gruppierung (1: $(\text{C}_{\text{sp}^3})_5$; 2: $(\text{C}_{\text{sp}^3})_4$; 3: $(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{S}-)$; 4: $(\text{C}_{\text{sp}^2})_4$). 1 wurde von Staab et al.³⁾ synthetisiert.

¹⁾ XV. Mittel.: H. Irngartinger, Chem. Ber. 106, 761 (1973).

^{2a)} H. Irngartinger, Chem. Ber. 105, 1184 (1972). — ^{2b)} 106, 751 (1973).

³⁾ H. A. Staab, H. Mack und A. Nissen, Chem. Ber. 105, 2310 (1972).



- 1: X = [CH₂]₅
 2: X = [CH₂]₄
 3: X = [CH₂-S-S-CH₂]
 4: X = Ph-Ph

Ergebnisse und Diskussion

Die Koordinaten der Atome stehen zusammen mit den Standardabweichungen in Tab. 1.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^5$ für C; $\times 10^4$ für H) von **1** zusammen mit ihren Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
C1	46833(9)	5528(9)	19522(8)	H2	550(12)	7240(12)	1769(9)
C2	49806(12)	65723(11)	13812(5)	H3	4480(15)	7473(15)	-42(11)
C3	42782(14)	66930(14)	3388(13)	H4	3317(14)	5857(12)	-909(13)
C4	34559(15)	57737(14)	-1815(10)	H5	2657(15)	4063(13)	-10(12)
C5	32403(12)	47307(13)	3367(10)	H9A	2673(14)	810(15)	2327(11)
C6	38462(9)	45846(10)	13978(8)	H9B	2958(14)	1559(13)	3415(11)
C7	35804(9)	34898(10)	19086(9)	H10A	5216(12)	1254(12)	3693(10)
C8	34048(10)	25349(11)	23050(9)	H10B	4441(14)	261(14)	3774(12)
C9	33039(12)	13400(12)	28319(11)	H11	4273(15)	-636(14)	2055(13)
C10	45521(14)	6457(13)	32775(11)				
C11	50000(0)	-846(18)	25000(0)				

[C229/76 Tab 1]

Tab. 2. Torsionswinkel von **1**

C6-C1-C1'-C6'	61.2(2)	CR-C9-C10-C11	-77.3(2)	C9-C10-C11-C10'	69.4(1)
C1'-C1-C6-C6'	-5.3(2)	CR-C9-C10-H10A	49.8(9)	C9-C10-C11-H11	-52.1(9)
C1-C6-C7-CS	-107.0(14)	C8-C9-C10-H10B	163.7(9)	C9-C10-C11-H11'	-169.1(10)
C6-C7-CS-C8	60.4(25)	H9A-C9-C10-C11	45.7(10)	H10A-C10-C11-C10'	-56.0(8)
C7-C8-C9-C10	-15.2(17)	H9A-C9-C10-H10A	170.8(14)	H10A-C10-C11-H11	-177.4(12)
		H9A-C9-C10-H10B	-75.3(14)	H10A-C10-C11-H11'	65.6(15)
		H9B-C8-C10-C11	161.5(8)	H10B-C10-C11-C10'	-170.8(8)
		H9B-C9-C10-H10A	-71.4(12)	H10B-C10-C11-H11	67.8(12)
		H9B-C9-C10-H10B	42.5(13)	H10B-C10-C11-H11'	-49.2(13)

[C229/76 Tab 2]

Molekülkonformation

Das Molekül **1** liegt auf einer kristallographischen zweizähligen Achse, so daß C11 auf der Symmetrieachse liegt und die Bindung C1-C1' von ihr halbiert wird (Abb. 1). Die CH₂-Gruppen der aliphatischen Brücke stehen alle auf Lücke und nehmen eine synclinale Konformation ein, wie aus den Torsionswinkeln in Tab. 2 hervorgeht. Am Molekülmodell kann demonstriert werden, daß sich an den drei mittleren CH₂-Gruppen zwar eine antiperiplanare⁴⁾ Anordnung einstellen und sogar eine Verlängerung der aliphatischen Kette erreicht werden könnte. Allerdings würde für die beiden endständigen CH₂-CH₂-Gruppen dadurch eine ekliptische, synperiplanare Konformation erzeugt werden, die energetisch ungünstiger ist. In **2** mit einer Kette von vier CH₂-Gliedern treten erhebliche Abweichungen von der zweizähligen Symmetrie auf, um eine Stellung auf Lücke zu erzielen^{2a)}. Ersetzt man jedoch die beiden mittleren CH₂-Gruppen von **2** durch zwei Schwefelatome, so ist im Falle von **3** wieder eine symmetrische Konformation möglich, da die sterische Behinderung durch die H-Atome wegfällt^{2b)}. Bei der Verknüpfung von besonders starr in paralleler Orientierung angeordneten Acetylsystemen mit vier CH₂-Gruppen kann im Gegensatz zu **2** die zweizählige Symmetrie eingehalten werden⁵⁾. Aus-

⁴⁾ W. Klyne und V. Prelog, *Experientia* **16**, 521 (1960).

⁵⁾ H. Irrgartinger und A. E. Jungk, *Chem. Ber.* **110**, 749 (1977), nachstehend.

nahmsweise wird dabei eine ekliptische Konformation erzwungen. Die transannulare Abstoßung, die eine Aufweitung des Ringsystems von **1** bewirkt, führt zu einer *cisoiden* Deformation der Acetylen-Gruppen. Der Mittelpunktsabstand zwischen den Dreifachbindungen beträgt 3.174 Å. Die $C\equiv C$ -Gruppen sind in **1** unter einem Winkel von 64.0° gekreuzt angeordnet.

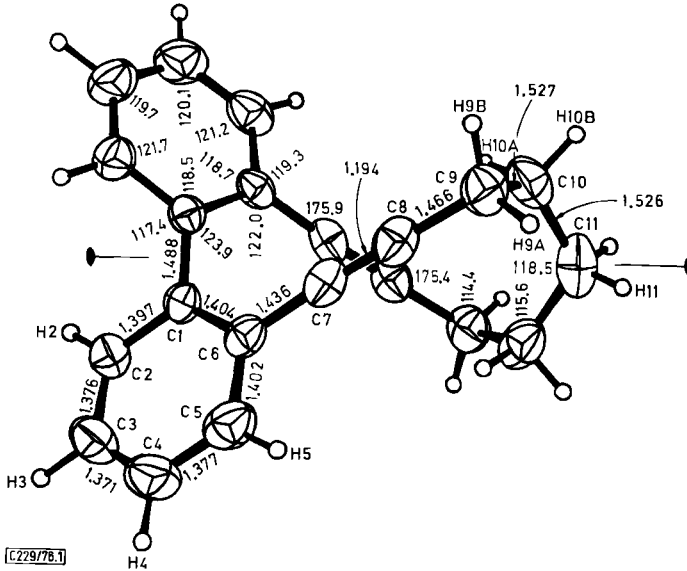
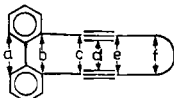


Abb. 1. Schwingungsellipsoide und Atombezeichnungen von **1**⁶⁾. Symmetrieäquivalente Atome innerhalb des Moleküls werden mit einem Apostroph gekennzeichnet. Die Bindungslängen und -winkel sind in die Zeichnung eingetragen

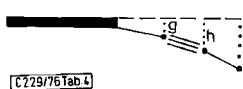
Tab. 3. Einige intramolekulare Abstände (Å) von **1-4**

	a	b	c	d	e	f
1	2.990	3.278	3.051	3.174	3.411	4.155
2 2a)	2.996	3.322	3.036	3.034	3.108	5.167
3 2b)	3.041	3.245	3.011	3.163	3.408	4.112
4 2c)	2.951	3.285	2.900	2.851	2.900	3.285



Tab. 4. Abweichungen (Å) der $C\equiv C-C$ -Atome von der Ebene der entsprechenden Benzolringe

	g	h	i
1	-0.014	0.056	0.226
2 2a)	0.094	0.546	0.817
3 2b)	0.035	0.147	0.382
4 2c)	0.037	0.183	0.376



⁶⁾ Die Zeichnung wurde ausgeführt mit dem Programm von C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.

Die Verbindungen 1–4 unterscheiden sich hauptsächlich in den Brückengliedern X (siehe Formelbild), durch welche die 2,2'-Bis(ethinyl)biphenyl-Gruppierung verknüpft wird. Mit zunehmender Länge dieser Verbrückung (2: 3.167; 4: 3.285; 3: 4.112; 1: 4.155 Å; Tab. 3) nehmen die durch transannulare Abstoßung hervorgerufene sterische Spannung und das Ausmaß der daraus resultierenden Deformation ab. In der Reihenfolge 2-4-3-1 reduzieren sich die Abweichungen der jeweiligen C-Atome der Acetylengruppen von den zugehörigen Benzolringen (s. Tab. 4). Während der Abstand *i* (Tab. 4) für 2 0.817 Å beträgt, liegt der entsprechende Wert für 1 nur bei 0.226 Å. In der gleichen Reihenfolge nimmt die Deformation der Acetylenysteme aus der linearen Anordnung ab, die im Mittel folgende Werte annimmt: 2: 8.7°; 4: 6.2°; 3: 5.3°; 1: 4.4°. Gleichfalls eine Abhängigkeit von der Länge der Verbrückung X zeigt der Überkreuzungswinkel der Dreifachbindungen, der mit zunehmendem Abstand *f* (Tab. 3) ansteigt (2: 47.6°; 4: 52.6°; 3: 58.4°; 1: 64.0°).

Die intramolekularen Abstände in 1 sind nur um durchschnittlich 1% größer als in 3 (Tab. 3), so daß offensichtlich unter den gegebenen Konformationsverhältnissen der Polymethylenkette die $[\text{CH}_2]_5$ -Gruppe einer $\text{CH}_2\text{—S—S—CH}_2$ -Verbrückung in der Länge praktisch äquivalent ist.

Die Benzolringe der Biphenyleinheit sind um einen Torsionswinkel von 56.7° gegeneinander geneigt. Als Folge der Aufweitung des Ringsystems ist die Biphenylachse nach außen geknickt. Der Winkel zwischen den beiden Vektoren C1–C4 und C1'–C4' beträgt 190.8°. Daher ist der 1...4-Abstand C6...C6' im Innern des Rings um 0.29 Å länger als der entsprechende Abstand C2...C2' an der Außenseite (Tab. 3). Die Benzolringe selbst sind innerhalb von ± 0.002 Å planar.

Bindungslängen und -winkel

Die C(sp²)–C(sp)-Einfachbindung C6–C7 ist mit 1.436 Å kürzer als die C(sp)–C(sp³)-Einfachbindung C8–C9 mit einer Länge von 1.466 Å und diese wiederum kürzer als die C(sp²)–C(sp²)-Einfachbindung C1–C1' mit einer Länge von 1.488 Å (Tab. 5; Abb. 1). Die gleiche Abhängigkeit der C–C-Einfachbindungen von der Hybridisierung der C-Atome finden wir in den Vergleichsbeispielen 2–4, die auch in den übrigen Bindungslängen mit 1 weitgehend übereinstimmen.

Tab. 5. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) mit Standardabweichungen

C1–C1'	1.488(1)	C1'–C1–C2	117.4(1)	C1–C2–H2	118.0(7)
C1–C2	1.397(2)	C1'–C1–C6	123.9(1)	C3–C2–H2	120.2(7)
C1–C6	1.404(1)	C6–C1–C2	118.5(1)	C2–C3–H3	118.8(7)
C2–C3	1.376(2)	C1–C2–C3	121.7(1)	C4–C3–H3	121.4(7)
C3–C4	1.371(2)	C2–C3–C4	119.7(1)	C3–C4–H4	120.4(8)
C4–C5	1.377(2)	C3–C4–C5	120.1(1)	C5–C4–H4	119.5(8)
C5–C6	1.402(2)	C4–C5–C6	121.2(1)	C4–C5–H5	122.1(9)
C6–C7	1.436(2)	C5–C6–C7	119.3(1)	C6–C5–H5	116.7(9)
C7–C8	1.194(2)	C1–C6–C5	118.7(1)	C8–C9–H9A	107.8(8)
C8–C9	1.466(2)	C1–C6–C7	122.0(1)	C8–C9–H9B	108.6(8)
C9–C10	1.527(2)	C6–C7–C8	175.9(1)	C10–C9–H9A	109.4(8)
C10–C11	1.526(2)	C7–C8–C9	175.4(1)	C10–C9–H9B	108.2(7)
		C8–C9–C10	114.4(1)	C9–C10–H10A	108.7(7)
		C9–C10–C11	115.6(1)	C9–C10–H10B	108.0(9)
		C10–C11–C10'	118.5(1)	C11–C10–H10A	112.2(9)
C2–H2	1.02(1)			C11–C10–H10B	106.4(10)
C3–H3	1.04(2)	H9A–C9–H9B	108(1)	C10–C11–H11	107.4(11)
C4–H4	0.96(2)	H10A–C10–H10B	105(1)	C10–C11–H11'	107.2(10)
C5–H5	0.98(1)	H11–C11–H11'	109(1)		
C9–H9A	1.00(1)				
C9–H9B	1.01(2)				
C10–H10A	1.01(1)				
C10–H10B	0.99(2)				
C11–H11	1.01(1)				

[C 729/76 Tab 5]

Die aus der transannularen Abstoßung resultierende Aufweitung des dreizehngliedrigen Ringsystems bedingt eine Deformation aller seiner Bindungswinkel. Die Winkel an den sp^2 -C-Atomen sind auf 123.9° (C1'–C1–C6) und 122.0° (C1–C6–C7) aufgeweitet. Die Komplementärwinkel sind entsprechend reduziert (Abb. 1). Die Acetylengruppe ist aus der linearen Anordnung *cisoid* um 4.1° an C7 und 4.6° an C8 deformiert. Die Winkel an den sp^3 -C-Atomen sind im Vergleich zum spannungsfreien Winkelwert von 112.7° für sekundäre C-Atome in n-Alkanen ⁷⁾ auf 114.4° (C8–C9–C10), 115.6° (C9–C10–C11) und 118.5° (C10–C11–C10') aufgeweitet. Die Winkeldeformationen von 1 und 3 liegen in der gleichen Größenordnung, so daß die bei den transannularen Abständen gezeigte Analogie der beiden Verbindungen auch durch diese Meßwerte untermauert wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Stiftung Volkswagenwerk, Hannover, danke ich für ihre Unterstützung. Den Herren R. Bieber und H. Rodewald sei für die Hilfe bei den Rechnungen und Messungen gedankt.

Experimenteller Teil

Die farblosen Kristalle vom Schmp. $104-105^\circ\text{C}$ wurden aus Petrolether gezüchtet⁸⁾. Die Gitterkonstanten wurden aus 35 Reflexen hoher Ordnung, die auf einem Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen worden waren, in einer LSQ-Rechnung ermittelt. Sie haben folgende Werte: $a = 11.108(2)$; $b = 10.621(2)$; $c = 13.695(4)$ Å; $\beta = 108.61^\circ$ (3). Ein N(Z)-Test⁹⁾ und die Verfeinerung der Struktur entschied aus den beiden Raumgruppenmöglichkeiten *Cc* und *C2/c* zu Gunsten der letzteren. Die berechnete Dichte beträgt $1.17\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für $Z = 4$. Mit einem entlang c^* justierten Kristall wurden auf einem computergesteuerten Siemens-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung nach der Differenz-Filter-Methode (Zirkon- und Yttrium-Metallfilter) die Intensitäten vermessen. Ein unabhängiger Satz von 1865 Reflexen (davon 370 nicht beobachtet) wurde bis zum Bereich von $\sin \theta/\lambda \leq 0.662$ mit einer Schrittgeschwindigkeit von $0.24\text{ s}/0.02^\circ$ in 2θ erfaßt. Weitere Einzelheiten des Meßverfahrens gehen aus einer früheren Arbeit¹⁰⁾ hervor. Die LP-Korrektur wurde vorgenommen, auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die Struktur von **1** wurde nach der symbolischen Additionsmethode mit Hilfe des Programms LSAM¹¹⁾ gelöst.

Die Verfeinerung wurde mit Reflexen niederer Ordnung begonnen, der θ -Bereich wurde schrittweise erweitert und die H-Atome nach stereochemischen Gesichtspunkten dazugefügt. Der letzte Verbesserungszyklus im Voll-Matrix-Verfahren ergab schließlich mit anisotropen Temperaturparametern für die C-Atome und isotropen für die H-Atome unter Einschluß aller Reflexe einen endgültigen *R*-Wert von 0.056 (ohne nicht beobachtete Reflexe) bzw. 0.059 (einschließlich nicht beobachteter Reflexe). Achtzehn Reflexe mit $(k F_o - |F_c|) < -3.0$ erhielten Nullgewicht. Folgende Atomformfaktoren wurden verwendet: f_c ¹²⁾; f_H ¹³⁾. Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum (IBM 360) der Universität Heidelberg ausgeführt. Eine Liste der Strukturformfaktoren und der Temperaturfaktoren der Atome steht auf Anfrage zur Verfügung.

⁷⁾ L. S. Bartell und D. A. Kohl, J. Chem. Phys. **39**, 3097 (1963).

⁸⁾ Herrn Dr. A. Nissen danken wir für die Substanzproben.

⁹⁾ E. R. Howells, D. C. Phillips und D. Rogers, Acta Crystallogr. **3**, 210 (1950).

¹⁰⁾ H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **103**, 1119 (1970).

¹¹⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).

¹²⁾ D. T. Cromer und J. T. Waber, Acta Crystallogr. **18**, 104 (1965).

¹³⁾ R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1965).