

## Die Kristall- und Molekülstruktur von 1,4-Dimethyl-9*H*-tribenzo-*[a.c.e]*cyclohepten-9*e-ol*<sup>1)</sup>

Bernhard Nuber<sup>\*)</sup>, Werner Tochtermann<sup>\*\*)\*)</sup> und Johannes Weiss<sup>\*)</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>\*)</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1, und  
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel<sup>\*\*)\*)</sup>,  
Olshausenstr. 40–60, D-2300 Kiel 1

Eingegangen am 26. Juli 1978

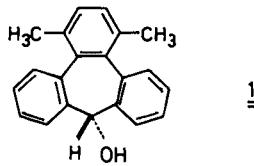
Die Konformation der Titelverbindung **1** und die quasi-äquatoriale Lage der Hydroxylgruppe an C-9 wurden durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Der Siebenring des kristallisierten Carbinols **1** besitzt eine steile Bootform mit den Winkeln  $\alpha = 57^\circ$  und  $\beta = 43^\circ$  und zeigt  $C_s$ -Symmetrie. Weitere Abstands- und Winkelparameter von **1** werden diskutiert.

### Crystal and Molecular Structure of 1,4-Dimethyl-9*H*-tribenzo-*[a.c.e]*cyclohepten-9*e-ol*<sup>1)</sup>

The conformation of the title compound **1** and the quasi-equatorial position of the hydroxyl group on C-9 were established by X-ray analysis. The seven-membered ring of the crystalline compound **1** has a steep boat form with angles of  $\alpha = 57^\circ$  and  $\beta = 43^\circ$  and shows  $C_s$ -symmetry. Further structural parameters of **1** are discussed.

Ab 1969<sup>2)</sup> hat der eine von uns über die Darstellung von konformationsisomeren 9*a*- und 9*e*-substituierten<sup>3)</sup> Tribenzo-*[a.c.e]*cycloheptenen, insbesondere in der 1,2,3,4-Tetra-phenyl-Reihe, und über konformativ bedingte Reaktivitätsunterschiede bei diesen bootförmig gebauten Verbindungen berichtet. Die Zuordnung der Konformeren zur quasi-axialen oder quasi-äquatorialen Reihe basierte in erster Linie auf charakteristischen Unterschieden in den <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren der jeweiligen Isomeren. Besondere Bedeutung kam hierbei der Annahme zu, daß die Hydridreduktion der 9*H*-Tribenzo-*[a.c.e]*cyclohepten-9-one zu den quasi-äquatorialen Carbinolen mit einer 9*e*-Hydroxygruppe führt<sup>4–6)</sup>. Allein schon deswegen war eine Röntgenstrukturanalyse für ein so gewonnenes Hydroxy-tribenzocyclohepten wünschenswert. Außerdem war die Ermittlung der genauen Gestalt des Siebenringes und der Lage der Substituenten an C-9 von besonderem Interesse: Die großen Reaktivitätsunterschiede zwischen 9*a*- und 9*e*-substituierten Tribenzocycloheptenen in  $S_N$ - und anderen Reaktionen waren auf unterschiedliche Wechselwirkungsmöglichkeiten der  $\pi$ -Orbitale der benachbarten Benzolringe bei der Lösung quasi-axialer und äquatorialer C–X-Bindungen zurückgeführt worden<sup>4, 5)</sup>. Nach Dreiding-Modellen steht nämlich die zuerst genannte Bindung annähernd parallel, die zweite annähernd senkrecht zur Richtung der  $p_z$ -Achse dieser Orbitale.

Wir berichten hier über die Kristall- und Molekülstruktur von 1,4-Dimethyl-9*H*-tribenzo-*[a.c.e]*cyclohepten-9*e-ol* (**1**). **1** wurde in 69proz. Reinausb. aus 1,4-Dimethyl-9*H*-tribenzo-*[a.c.e]*cyclohepten-9-on<sup>7)</sup> und Lithiumaluminiumhydrid in Ether erhalten<sup>8)</sup>.



**Kristalldaten**

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O, monoklin, *a* = 855.7 (2), *b* = 1085.8 (3), *c* = 1638.3 (6) pm, β = 104.38° (2), *V* = 1488·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>. Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, *Z* = 4, *D*<sub>r6</sub> = 1.28 g/cm<sup>3</sup>.

**Strukturbestimmung**

Die genauen Gitterkonstanten ergaben sich aus den θ-Werten von 32 Reflexen nach einem Ausgleichsverfahren<sup>9)</sup>. Die Intensitätsmessung erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens) nach der 5-Wertmethode (θ – 2 θ scan). Mit Mo-*K*<sub>α</sub>-Strahlung wurden bis zu 2 θ = 55° 2525 unabhängige Reflexe erhalten, wobei Reflexe, deren Intensität *I*(*hkl*) < 2.58 σ(*I*) war, als nicht beobachtet angesehen wurden. Die Daten wurden in der üblichen Weise korrigiert, eine Absorptions- oder Extinktionskorrektur wurde nicht vorgenommen.

Tab. 1. Links: Lageparameter (× 10<sup>4</sup>) und thermische Parameter. Der Temperaturfaktor ist gegeben durch *T* = exp[–2π<sup>2</sup>(*U*<sub>11</sub>*h*<sup>2</sup>*a*\*<sup>2</sup> + ..... + 2 *U*<sub>23</sub>*h**l**b*\**c*\*)].

Rechts: Lageparameter der Wasserstoffatome (× 10<sup>3</sup>)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
C(1)	3498(2)	1502(2)	4183(1)	396(9)	372(9)	341(9)	22(7)	142(7)	– 38(7)	H(1)	446(2)	207(1)	448(1)
C(2)	2942(2)	799(2)	4849(1)	322(9)	346(9)	360(9)	29(7)	72(7)	– 9(7)	H(3)	282(2)	913(2)	426(1)
C(3)	2576(2)	959(2)	4755(1)	473(11)	362(10)	490(11)	96(8)	100(8)	– 29(8)	H(4)	168(2)	808(2)	526(2)
C(4)	1949(3)	8961(2)	5334(1)	557(12)	343(10)	679(14)	– 47(9)	144(10)	53(9)	H(5)	118(2)	918(2)	640(1)
C(5)	1667(2)	9598(2)	6005(1)	493(11)	484(12)	596(13)	– 13(9)	192(10)	172(10)	H(6)	179(2)	129(2)	668(1)
C(6)	2030(2)	817(2)	6105(1)	460(10)	476(11)	408(10)	46(8)	177(8)	76(8)	H(11)	509(2)	470(2)	708(1)
C(7)	2687(2)	1444(2)	5536(2)	334(8)	342(9)	343(8)	26(7)	89(7)	33(7)	H(12)	410(2)	611(2)	600(1)
C(8)	3095(2)	2766(2)	5662(1)	345(9)	341(9)	328(8)	31(7)	133(7)	– 17(7)	H(17)	964(2)	445(2)	407(1)
C(9)	4068(2)	3167(2)	6449(1)	401(9)	417(10)	326(9)	56(8)	116(7)	– 26(7)	H(18)	815(2)	395(2)	269(1)
C(10)	4869(2)	2308(2)	7158(1)	547(12)	543(12)	380(10)	116(10)	32(8)	0(9)	H(19)	914(3)	241(2)	195(1)
C(11)	4395(2)	4402(2)	6565(1)	501(11)	476(11)	359(9)	– 27(9)	75(8)	– 103(8)	H(20)	161(2)	131(2)	261(1)
C(12)	3815(2)	5229(2)	5924(1)	578(12)	347(10)	470(11)	– 31(9)	149(9)	– 89(8)	H(31)	590(3)	271(2)	752(1)
C(13)	2901(2)	4856(2)	5131(1)	440(10)	344(9)	396(9)	30(8)	152(7)	– 21(7)	H(32)	530(2)	155(2)	695(1)
C(14)	2431(3)	5814(2)	4448(1)	664(13)	340(10)	502(11)	0(9)	156(10)	43(8)	H(33)	411(3)	208(2)	749(1)
C(15)	2515(2)	3609(2)	5000(1)	346(9)	334(9)	333(9)	29(7)	122(7)	– 12(7)	H(41)	324(3)	650(2)	467(1)
C(16)	1525(2)	3202(1)	4451(1)	354(9)	344(9)	329(9)	– 13(7)	104(7)	32(7)	H(42)	239(2)	551(2)	388(1)
C(17)	76(2)	3798(2)	3759(1)	385(9)	398(10)	453(10)	20(8)	102(8)	41(8)	H(43)	134(2)	617(2)	441(1)
C(18)	9200(2)	3507(2)	2944(1)	393(10)	493(11)	503(11)	– 23(9)	11(8)	88(9)	H(21)	497(3)	54(2)	387(1)
C(19)	9772(2)	2607(2)	2514(1)	520(12)	560(12)	359(9)	– 409(9)	– 10(8)	26(8)				
C(20)	1177(2)	1971(2)	2896(1)	508(10)	445(10)	342(9)	– 53(9)	117(8)	– 23(8)				
C(21)	2051(2)	2257(2)	3747(1)	374(8)	359(8)	320(8)	– 29(7)	120(7)	14(7)				
O	3994(2)	726(1)	3611(1)	566(8)	561(9)	425(7)	– 135(7)	203(6)	– 62(6)				

Tab. 2. Abweichungen von einigen durch das Molekül gelegten „besten“ Ebenen (in pm). Die jeweilige Ebene ist durch die mit einem \* markierten Atome definiert.

I	II	III	IV	V
C(1)	76.6	C(7)* 0.4	C(1) –13.1	C(1) 16.6
C(2)*	–1.6	C(8)* –0.8	C(2)* –0.5	C(15) –14.1
C(7)*	1.4	C(15)* 0.8	C(3)* –0.1	C(16)* –2.0
C(8)	88.7	C(16)* –0.4	C(4)* 0.6	C(17)* 1.0
C(15)	86.7		C(5)* –0.3	C(18)* 0.8
C(16)*	–1.3		C(6)* –0.4	C(19)* –1.5
C(21)*	1.6		C(7)* 0.8	C(20)* 0.4
O	85.6		C(8) 2.9	C(21)* 1.3
			O 11.2	O –2.8

Die Struktur konnte mit direkten Methoden bestimmt werden. Die Positionen der Wasserstoffatome ergaben sich aus einer Differenz-Fourier-Synthese. Die Parameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Dabei konnte mit anisotropen Temperaturfaktoren für Kohlenstoff und Sauerstoff und mit isotropen Temperaturfaktoren für Wasserstoff der  $R$ -Wert 0.041 erreicht werden.

Die Rechnungen wurden mit dem X-Ray System 70<sup>10)</sup> auf einer IBM 370/168 am Rechenzentrum der Universität Heidelberg ausgeführt.

Tab. 1 enthält die Atomparameter. Bindungsabstände und Bindungswinkel sind Abb. 1 zu entnehmen. Die C–H-Bindungsabstände wurden zwischen 96 und 104 pm gefunden. Als mittlerer Abstand errechnet sich 100 pm. Tab. 2 gibt einige beste Ebenen und Abweichungen davon.

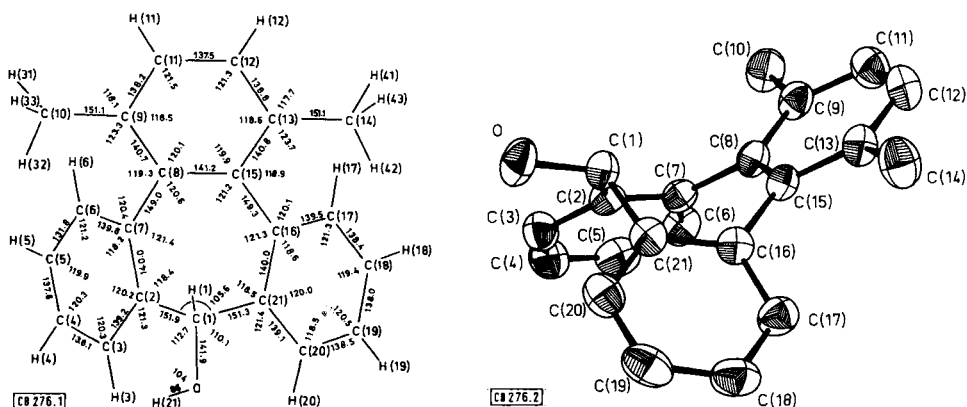


Abb. 1. Ein Molekül  $C_{21}H_{18}O$  mit Bindungsabständen und Bindungswinkeln

Abb. 2. ORTEP-Plot<sup>11)</sup>. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

## Diskussion der Ergebnisse

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse beweist die frühere Annahme, daß in **1** eine quasi-äquatoriale Hydroxylgruppe vorliegt<sup>4-6)</sup>. Dies dürfte somit auch für alle analog dargestellten Hydroxy-tribenzocycloheptene gelten<sup>2,4-6)</sup>. Demnach greift bei der Hydridreduktion das Nucleophil die Carbonylgruppe ganz bevorzugt von „oben“, d. h. von der quasi-axialen Seite her unter Bildung des 9e-Hydroxy-Derivates an. Das gleiche gilt für viele andere Reaktionen dieser starren bootförmigen Siebenringe<sup>1,4,5)</sup>. Hinsichtlich der Molekülgeometrie von **1** fällt auf, daß hier ein besonders steiles Boot vorliegt: Während der Strukturwinkel  $\alpha = 56.6^\circ$  an der Spitze des Bootes<sup>4)</sup> in einer ähnlichen Größenordnung wie bei anderen ungesättigten carbocyclischen Siebenringen liegt, ist der Wert für  $\beta$  mit  $42.9^\circ$  zwischen den Ebenen [I] und [II] deutlicher höher als bei verwandten Dibenzo[*a,d*]cycloheptenen<sup>12)</sup>. Dies dürfte auf die Zunahme der bekannten sterischen Hinderung<sup>4)</sup> beim Übergang von der Dibenzo- in die Tribenzo-Reihe zurückzuführen sein, die bei *para*-Substitution des mittleren *o*-Phenylringes besonders groß wird<sup>14)</sup>. Im Einklang damit sind die beiden Methylgruppen nach außen abgewinkelt (Innenwinkel  $> 123^\circ$ ) und liegen um 15 bzw. 11 pm unterhalb der Ebene V.

Innerhalb der Fehlergrenzen findet man für **1** im Kristall eine durch C(1)<sup>13</sup> und den gegenüberliegenden Benzolring gehende Symmetrieebene, d. h. C<sub>s</sub>-Symmetrie<sup>14</sup>), wie man es von Modellbetrachtungen her erwarten würde. So sind die beiden C(1) benachbarten anellierten Benzolringe gegenüber der aus C(2), C(7), C(16) und C(21) gebildeten Ebene I nahezu gleich stark abgelenkt. Der Winkel zwischen den Ebenen III und I beträgt 41.7°, zwischen IV und I 39.5°. Die Ebenen IV und III schließen einen Winkel von 79.8° ein. Die Bindungslängen an und in diesen *o*-disubstituierten Benzolringen sind sehr ähnlich.

Der Sauerstoff liegt um 11.2 pm, d. h. etwas oberhalb der Ebene III und nahezu ideal in der Ebene IV (Abweichung nur -2.8 pm). Dies stützt die früheren Deutungsversuche<sup>4</sup>) der unterschiedlichen Reaktivität von 9e- und 9a-substituierten Tribenzocycloheptenen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für nachhaltige Unterstützung.

## Experimenteller Teil

1,4-Dimethyl-9H-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten-9e-ol (**1**): Zu 285 mg (1 mmol) 1,4-Dimethyl-9H-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten-9-on<sup>7)</sup> in 150 ml trockenem Ether gab man 3–4 Spatelspitzen Lithiumaluminiumhydrid und rührte 6 h unter Stickstoff. Nach der Zugabe von Methanol, Wasser und schließlich verd. Salzsäure wurde ausgeethert und der Rückstand aus Essigester/Cyclohexan oder Tetrachlormethan umkristallisiert. Ausb. an dem bei 204–206°C schmelzenden **1** 200 mg (69%). Für die Strukturanalyse wurden Kristalle verwendet, die beim langsamen Kristallisieren (**2d**) aus dem zuerst genannten Lösungsmittelgemisch anfielen und anschließend 1 d bei 70°C getrocknet wurden.

**1** war mit dem in Lit.<sup>7)</sup> beschriebenen VI identisch (Mischprobe und DC).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O (286.4) Ber. C 88.04 H 6.33 Gef. C 88.12 H 6.60

## Literatur

- <sup>1)</sup> XV. Mitteil. der Serie: Untersuchungen an Siebenring-Systemen; XIV. Mitteil.: *W. Tochtermann, C. Degel, R. Strickler und D. Krauß*, Chem. Ber. **110**, 1532 (1977).
- <sup>2)</sup> *W. Tochtermann und H. O. Horstmann*, Tetrahedron Lett. **1969**, 1163.
- <sup>3)</sup> a = quasi-axiale, e = quasi-äquatoriale Stellung eines Substituenten an C-9.
- <sup>4)</sup> Übersichten: *W. Tochtermann*, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 378 (1970); *Chimia* **26**, 565 (1972).
- <sup>5)</sup> *W. Tochtermann und H. O. Horstmann*, Chem. Ber. **104**, 365 (1971).
- <sup>6)</sup> *W. Tochtermann und K. Stecher*, Tetrahedron Lett. **1967**, 3847; *W. Tochtermann und G. H. Schmidt*, Liebigs Ann. Chem. **754**, 90 (1971); *W. Tochtermann, Kh. Gieger und G. Rissmann*, ebenda **1975**, 323.
- <sup>7)</sup> *W. Tochtermann, K. Oppenländer und U. Walter*, Chem. Ber. **97**, 1329 (1964).
- <sup>8)</sup> Überraschenderweise war **1** mit einer nach Lit.<sup>7)</sup> aus dem oben genannten Keton und Polyphosphorsäure in 1.6proz. Ausb. angefallenen Verbindung identisch (Mischprobe). Der dort mit Vorbehalt gemachte Strukturvorschlag VI muß daher zugunsten von **1** revidiert werden.
- <sup>9)</sup> *W. Berdesinski und B. Nuber*, Neues Jahrb. Mineral. Abh. **104**, 113 (1966).
- <sup>10)</sup> *J. M. Stewart, F. A. Dundell und J. C. Baldwin*, The X-Ray 70 system. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland (1970).
- <sup>11)</sup> *C. K. Johnson*, ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- <sup>12)</sup> Über Röntgenstrukturanalysen verwandter Siebenringe: S. Lit.<sup>4)</sup> sowie *H. J. Lindner, K. Hafner, M. Römer und B. v. Gross*, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 731; *W. Aschwanden, E. Kyburz und P. Schönholzer*, Helv. Chim. Acta **59**, 127 (1976); *J. R. Rodgers, O. Kennard, G. M. Sheldrick und A. S. Horn*, Acta Crystallogr. Sect. B **32**, 1293 (1976); *E. R. Corey, J. Y. Corey und D. M. Glick*, J. Organomet. Chem. **129**, 17 (1977), und dort zitierte Literatur.
- <sup>13)</sup> In der systematischen Nomenklatur entsprechen: C(1) ≙ C-9, C(9) ≙ C-1 und C(13) ≙ C-4. Die in der Strukturanalyse willkürlich festgelegte Bezifferung (Abb. 2) wurde in der Diskussion beibehalten.
- <sup>14)</sup> Vgl. dazu auch die Röntgenstrukturanalyse eines kürzlich untersuchten, verwandten Tribenzophosphepinnoxids: *W. Winter*, Chem. Ber. **111**, 2942 (1978). [276/78]