

Diphenylessigsäure-[1-(diphenylvinyliden)-3-phenyl-2-indenylester]

VON ALFRED GIEREN UND CHRISTEL HAHN

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforchung 1, 8033 Martinsried/München,
Bundessrepublik Deutschland

(Eingegangen am 2. Oktober 1978; angenommen am 2. Januar 1979)

Abstract. $C_{43}H_{30}O_2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 13.828$ (7), $b = 14.435$ (7), $c = 10.069$ (5) Å, $\alpha = 76.65$ (4), $\beta = 77.46$ (3), $\gamma = 117.27$ (6)°. $V = 1612.5$ Å³, $M_r = 578.7$, $Z = 2$, $D_x = 1.192$, $D_m = 1.188$ Mg m⁻³, $R = 0.042$ for 5035 observed reflections. Due to the high degree of substitution the indene fragment deviates from a planar arrangement. The allene fragment shows deviations from linearity.

Einleitung. Die Titelverbindung wurde von Freyberger & Wucherpfennig (1979) durch Umsetzung von Diphenylketen mit (Dimethylsulfonio)acetat in Chloroform erhalten. Ihre Konstitution war durch Elementaranalysen, eine dampfdruckosmetrische Molekulargewichtsbestimmung und über spektroskopische Verfahren nicht einwandfrei abzuleiten. Deshalb haben wir zur zweifelsfreien Konstitutionsermittlung eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Gelbe, nadelförmige Kristalle erhielten wir durch Umkristallisation aus Ethylacetat. Mit einem Kristall der Dimensionen $0,17 \times 0,17 \times 0,71$ mm wurden auf einem Einkristalldiffraktometer der Firma Siemens die Gitterkonstanten bestimmt und mit Cu $K\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) bis zu einem maximalen θ -Winkel von 70° 6092 unabhängige Reflexe vermessen ($\theta/2\theta$ -Abtastung, Fünf-Wert-Messung). Von diesen wurden 1057 als unbeobachtet eingestuft ($I \leq 2\sigma_I$). Eine E -Wert-Statistik und das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse legten die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ gegenüber der Alternativraumgruppe $P1$ fest.

Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden unter Heranziehung eines auf $\theta_{\max} = 60^\circ$ reduzierten Datensatzes unter Verwendung des Programms PHASDT (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970). Der auf Grund des Q -Konsistenzkriteriums (Zechmeister, 1969; Gieren & Dederer, 1977) ausgewählte Vorzeichensatz lieferte die Vorzeichen von 419 grossen E -Werten. Eine mit diesen berechnete E -Fourier-Synthese bildete alle Nichtwasserstoffatome ab. Die Verfeinerung mit allen Daten nach der Methode der kleinsten Quadrate (Einheitsgewichte) zunächst unter Verwendung isotroper, dann anisotroper Temperaturfaktoren konvergierte bei einem R -Wert ($R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$) von 0,042 (beobachtete Reflexe). Eine bei einem durch einen R -

Wert von 0,088 charakterisierten Verfeinerungsstand berechnete Differenz-Fourier-Synthese zeigte alle Wasserstoffatomlagen. Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. In den letzten Verfeinerungszyklen wurden 11 Reflexe mit $|\Delta F| = |F_o| - |F_c| > 5$ nicht mehr zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen. Die Computerrechnungen wurden zum Grossteil an einer Siemens-4004/150-Anlage unter Benutzung einer modifizierten Version (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) des XRAY 67 Programmsystems (Stewart, 1967) ausgeführt. Von der Möglichkeit der gesonderten Behandlung der nicht beobachteten Reflexe im ORFLS-Programm des XRAY 67 Systems (Stewart, 1967) wurde Gebrauch gemacht. Ein nicht beobachteter Reflex wird nur dann zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen, wenn $\Delta F = |F_o| - |F_c| < 0$ ist, wobei $|F_o| = 4\sigma_F$ gesetzt wurde. Die Atomformfaktoren für C und O wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Die Atomformfaktoren für H stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965). In Tabelle 1 sind die Ortskoordinaten der Nichtwasserstoffatome zusammengefasst.*

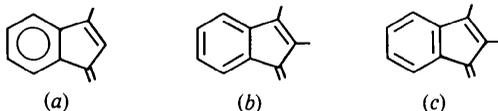
Diskussion. Die Fig. 1 zeigt die Molekülstruktur. Die Bindungsabstände im Indensystem lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die Abstände im Benzolring des Indensystems variieren von 1,377 bis 1,404 Å und liegen im Bereich der Bindungsabstände des Benzols. Die Bindung C(2)–C(3) im Fünfring ist mit einer Länge von 1,344 Å weitgehend eine Doppelbindung, während die restlichen drei nicht mit dem Benzolring gemeinsamen C–C-Bindungen mit einer Bindungslänge im Bereich von 1,464 bis 1,481 Å nur einen geringen Doppelbindungsanteil besitzen. Daher können

* Die Liste der Strukturformfaktoren und Tabellen mit den anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, mit den Lagekoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome, mit allen Bindungsabständen und -winkeln sowie eine Torsionswinkel enthaltende Tabelle wurden bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34176: 34 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome mit Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Stelle*

	x	y	z
O(1)	0,6492 (1)	0,8997 (1)	0,1391 (2)
O(2)	0,6495 (2)	0,8106 (2)	0,3539 (2)
C(1)	0,4927 (2)	0,7087 (2)	0,1705 (2)
C(2)	0,5310 (2)	0,8187 (2)	0,1810 (2)
C(3)	0,4432 (2)	0,8368 (2)	0,2133 (2)
C(4)	0,2203 (3)	0,7034 (3)	0,2718 (4)
C(5)	0,1358 (3)	0,5972 (3)	0,2838 (5)
C(6)	0,1655 (3)	0,5222 (3)	0,2581 (4)
C(7)	0,2812 (2)	0,5507 (2)	0,2184 (3)
C(8)	0,3654 (2)	0,6565 (2)	0,2050 (3)
C(9)	0,3360 (2)	0,7336 (2)	0,2306 (3)
C(10)	0,5587 (2)	0,6689 (2)	0,1346 (2)
C(11)	0,6275 (2)	0,6344 (2)	0,0885 (2)
C(12)	0,7015 (2)	0,8858 (2)	0,2357 (3)
C(13)	0,8294 (2)	0,9810 (2)	0,1732 (3)
C(14)	0,9041 (2)	0,9359 (2)	0,2117 (3)
C(15)	0,9911 (3)	0,9908 (3)	0,2623 (4)
C(16)	1,0567 (3)	0,9468 (4)	0,2972 (5)
C(17)	1,0361 (3)	0,8485 (4)	0,2839 (5)
C(18)	0,9509 (3)	0,7933 (3)	0,2327 (4)
C(19)	0,8862 (3)	0,8375 (3)	0,1949 (3)
C(20)	0,8363 (2)	1,0730 (2)	0,2279 (3)
C(21)	0,7954 (3)	1,0508 (3)	0,3770 (3)
C(22)	0,8004 (3)	1,1346 (3)	0,4257 (4)
C(23)	0,8473 (3)	1,2413 (3)	0,3263 (5)
C(24)	0,8877 (4)	1,2643 (3)	0,1794 (5)
C(25)	0,8816 (3)	1,1801 (3)	0,1293 (4)
C(26)	0,4510 (2)	0,9392 (2)	0,2273 (3)
C(27)	0,5197 (2)	0,9946 (2)	0,2996 (3)
C(28)	0,5299 (3)	1,0923 (3)	0,3108 (4)
C(29)	0,4699 (3)	1,1343 (3)	0,2532 (4)
C(30)	0,4010 (3)	1,0801 (2)	0,1823 (3)
C(31)	0,3918 (2)	0,9835 (2)	0,1684 (3)
C(32)	0,6769 (2)	0,6646 (2)	-0,0744 (2)
C(33)	0,6041 (2)	0,6502 (2)	-0,1538 (3)
C(34)	0,6483 (3)	0,6831 (2)	-0,3051 (3)
C(35)	0,7662 (3)	0,7304 (2)	-0,3788 (3)
C(36)	0,8394 (3)	0,7436 (2)	-0,3009 (3)
C(37)	0,7952 (2)	0,7109 (2)	-0,1492 (3)
C(38)	0,6546 (2)	0,5664 (2)	0,1919 (3)
C(39)	0,6354 (2)	0,5640 (2)	0,3352 (3)
C(40)	0,6565 (3)	0,4983 (3)	0,4336 (4)
C(41)	0,6962 (4)	0,4336 (3)	0,3919 (4)
C(42)	0,7148 (3)	0,4346 (3)	0,2511 (4)
C(43)	0,6952 (3)	0,5015 (2)	0,1512 (3)

die Bindungsverhältnisse im Indengerüst in erster Näherung durch die Valenzschreibweise (a) wiedergegeben werden.



Eine genauere Betrachtung der Bindungsabstände im Benzolring des Indensystems zeigt jedoch, dass hier die Bindungsabstände entsprechend der Kekuléformel (b) alternieren, so dass (b) einen etwas grösseren Anteil als (c) besitzen dürfte. Die nicht mit dem Benzolring

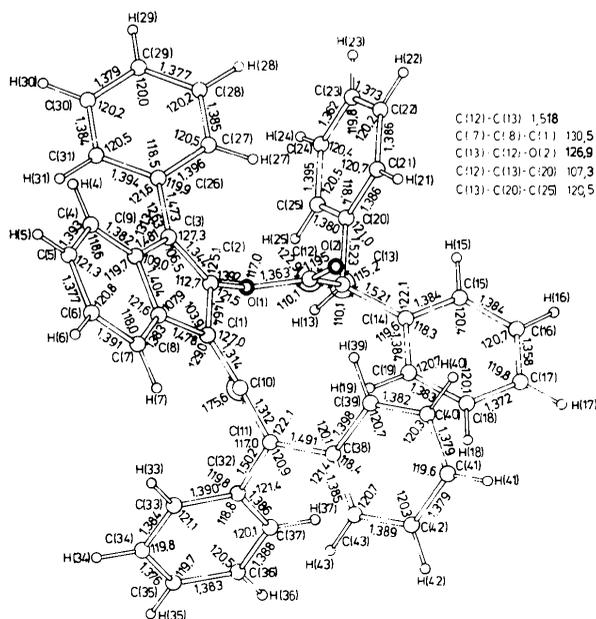


Fig. 1. Molekülstruktur des Diphenylessigsäure-[1-(diphenylvinyliden)-3-phenyl-2-indenylesters]. Die Standardabweichungen der angegebenen Bindungsabstände liegen im Bereich von 0,002–0,008 Å, diejenigen der Bindungswinkel im Bereich von 0,2–0,5°.

gemeinsamen Bindungen im Fünfring, die entsprechend (a) weitgehend Einfach- bzw. Doppelbindungen sind, lassen auf Grund ihres noch geringfügigen Doppel- bzw. Einfachbindungsanteils noch eine kleine π -Wechselwirkung mit dem anellierten Sechsring und dem Phenylsubstituenten an C(3) zu. Für eine geringe π -Wechselwirkung mit diesem Phenylring spricht auch der C(3)–C(26)-Bindungsabstand von 1,473 Å, der etwas kürzer ist als die analogen Bindungslängen C(11)–C(32) und C(11)–C(38) mit gleichfalls sp^2 -hybridisierten C-Atomen. Die innerhalb der Fehlergrenzen gleich langen C–C-Doppelbindungen C(1)–C(10) und C(10)–C(11) in der Allengruppierung entsprechen mit einer Länge von 1,31 Å dem Erwartungswert (*Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, 1965). Die Allengruppierung weicht deutlich von der Linearität ab. Der Winkel an C(10) beträgt 175,6°. Entsprechend den Bindungsverhältnissen in der Allengruppierung sollten die durch C(1) und C(11) und ihre jeweils drei Bindungspartner definierten Ebenen aufeinander senkrecht stehen, was mit einem Winkel von 88,5° auch gut erfüllt ist. Die Estergruppierung C(2), O(1), C(12), O(2) und C(13) ist, wenn man von einer geringen Verdrehung von ca 2° um die O(1)–C(12)-Bindung absieht, eben. Die von O(1), dem 'Estersauerstoff' ausgehenden Bindungslängen weisen nur eine relativ geringe Differenz von 0,03 Å auf. Normalerweise ist bei Carbonsäureestern diese Differenz ca 0,1 Å. Die C(2)–

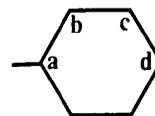
O(1)-Bindungslänge ist gegenüber Vergleichsverbindungen deutlich verkleinert.

Die Konformation des Moleküls wird zu einem beträchtlichen Teil durch die hohe Substitution des Fünfringes des Indensystems mit sperrigen Substituenten bestimmt, die zu Verdrillungen um Bindungen im Indensystem führt. Dieses ist daher einschliesslich seiner Substituenten C(10), O(1) und C(26) nur näherungsweise eben. Wie in Fig. 2 dargestellt, treten bei den Torsionswinkeln Abweichungen von den Idealwerten 0 und 180° auf, wobei die Verdrillungen, bezogen auf die Substituenten, stets deutlich grösser sind als diejenigen im Bicyclus. Hier wiederum sind diese im Fünf- und Sechsring kleiner als die gegenseitige Verdrillung von Fünf- und Sechsring. Fünf- und Sechsring sind um *ca* 2,5° um die gemeinsame Bindung gegeneinander gedreht. Die Verdrillung im Fünfring erfolgt symmetrisch zu einer Ebene senkrecht zum Indensystem durch C(2) und den Mittelpunkt zwischen C(5) und C(6). C(2) weicht merklich von einer trigonal ebenen Anordnung ab. Es liegt 0,07 Å ausserhalb der durch seine drei Bindungspartner definierten Ebene.

Das beschriebene Molekül enthält fünf monosubstituierte Phenylringe. Diese weisen bezüglich ihrer Innenwinkel alle eine Erniedrigung der sechszähligen Symmetrie auf eine zweizählige symmetrisch zur Verbindungslinie zwischen der jeweiligen 1- und 4-Position auf (Domenicano, Vaciago & Coulson, 1975). Die Tabelle 2 enthält einen Vergleich der über diese Symmetrie gemittelten Bindungswinkel. Der Innenwinkel an der Substitutionsstelle (1-Position) ist im

Tabelle 2. Bindungswinkel (°) in den monosubstituierten Phenylringen

Die Standardabweichungen liegen im Bereich von 0,2–0,5°.



	a	b	c	d
C(26) bis C(31)	118,5	120,5	120,2	120,0
C(20) bis C(25)	118,4	120,6	120,3	119,8
C(14) bis C(19)	118,3	120,5	120,4	119,8
C(38) bis C(43)	118,4	120,7	120,3	119,6
C(32) bis C(37)	118,8	120,6	120,2	119,7
Mittelwert:	118,5	120,6	120,3	119,8

Mittel 1,5° kleiner als 120°, die Winkel in *ortho*- und *meta*-Position sind mit 120,6 und 120,3° deutlich grösser als der Winkel in 1-Position. Der Winkel in *para*-Stellung ist mit 119,8° grösser als derjenige in 1-Stellung und kleiner als diejenigen in *ortho*- und *meta*-Stellung.

Wir danken den Herren Dr. W. Wucherpennig und Dr. H. Freyberger für die Überlassung einer Substanzprobe.

Literatur

- DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975). *Acta Cryst.* B31, 221–234.
- FREYBERGER, H. & WUCHERPFENNIG, W. (1979). In Vorbereitung.
- GIEREN, A. & DEDERER, B. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3296–3303.
- HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S.26. Copenhagen: Munksgaard.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, Tabelle 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
- STEWART, J. M. (1967). The XRAY 67 system. Tech. Rep. TR-67-58. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1965). S. 16s. London: The Chemical Society.
- ZECHMEISTER, K. (1969). Direkte Phasenberechnung in der Röntgenstrukturanalyse azentrischer Kristalle, Dissertation TU München, S.50.

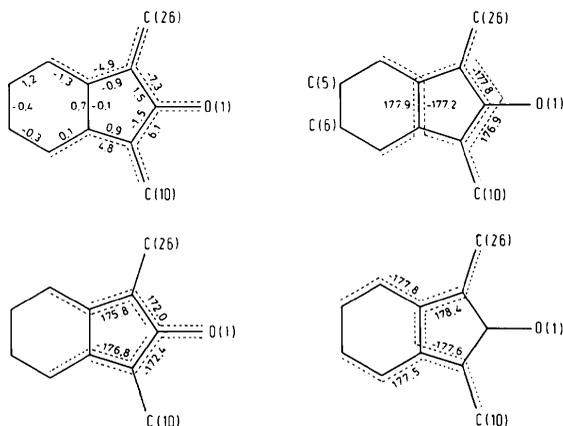


Fig. 2. Torsionswinkel (°) am Indengerüst. Die Standardabweichungen liegen im Bereich von 0,3–0,6°.