

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, XXI¹⁾

Kristall- und Molekularstruktur der Käfigverbindung 2,3;6,7;10,11-Tribenzotetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca- 2,6,10-trien

Hermann Irngartinger

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

Eingegangen am 18. September 1974

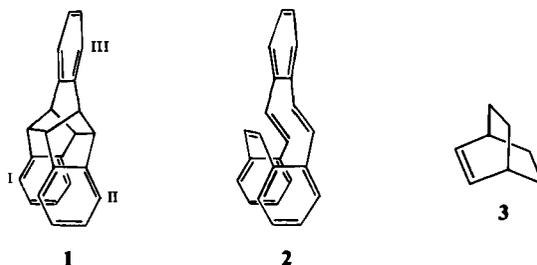
Die Kristallstruktur der Titelverbindung wurde mit direkten Methoden gelöst und bis zu einem R -Wert von 0.05 verfeinert. In der Käfigverbindung sind die Strukturelemente von Bicyclo[2.2.2]-octen, 1,5-Cyclooctadien und Cyclopenten enthalten, die im Vergleich zum freien Zustand durch die Verklammerung mit Benzolkernen deformiert und sterisch gespannt sind. Daher treten besonders lange $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ -Bindungsabstände mit Werten von 1.570 und 1.592 Å auf. Die zugehörigen Bindungswinkel sind bis zu 97.1° deformiert.

Conjugation in Macroyclic Systems, XXI¹⁾

The Crystal and Molecular Structure of the Cage Compound 2,3;6,7;10,11-Tribenzotetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6,10-triene

The crystal structure of the title compound has been solved by direct methods and has been refined to $R = 0.05$. The cage compound contains the structure elements of bicyclo[2.2.2]octene, 1,5-cyclooctadiene, and cyclopentene. These subunits show deformations and sterical strain because they are forced into a cage system. Therefore long $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ bond distances of 1.570 and 1.592 Å have been found. The corresponding bond angles are deformed up to 97.1°.

Im Anschluß an unsere Arbeiten über transannulare Wechselwirkungen in Zwölfringssystemen²⁾ und im Zusammenhang mit den Untersuchungen von Staab et al.³⁾ zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen wurde die Röntgenstrukturanalyse von 2,3;6,7;10,11-Tribenzotetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6,10-trien (1) durchgeführt. Bei



¹⁾ XX. Mittell.: U. Meissner, B. Meissner und H. A. Staab, Angew. Chem. 85, 957 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 916 (1973).

²⁾ H. Irngartinger, Chem. Ber. 106, 2796 (1973), und vorangehende Arbeiten.

³⁾ H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner und A. Nissen, Chem. Ber. 104, 1159 (1971).

dem Versuch, das *cis-trans-trans*-Tribenzo[*a,e,i*]cyclododecen (**2**) darzustellen, wurde die Käfigverbindung **1** erhalten³⁾. Das vermutlich primär gebildete **2** befindet sich für einen Übergang nach **1** in einer günstigen Anordnung. Die Reaktion stellt eine thermisch symmetrie-erlaubte [2 + 2 + 2]-Cycloaddition dar³⁾. Die Struktur der Käfigverbindung **1**, ihre Winkeldeformationen und intramolekulare Wechselwirkungen sollen in dieser Arbeit aufgeklärt werden.

Ergebnisse

Die Koordinaten der Atome und ihre thermischen Parameter einschließlich der Standardabweichungen σ stehen in Tab. 1 und 2. Die experimentell ermittelten Bindungslängen und -winkel und ihre σ -Werte sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Standardabweichungen für die C-C-Bindungslängen und -winkel betragen im Durchschnitt 0.002 Å bzw. 0.1°. Die Streuwerte s^4 der nach der Symmetrie mm2 (C_{2v}) gemittelten Bindungslängen liegen im Mittel bei 0.002 Å und übersteigen in keinem Fall 2σ . Die entsprechenden Streuwerte der Bindungswinkel betragen durchschnittlich 0.2° und überschreiten in nur zwei Fällen die 3σ -Grenze.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^4$ Å²) der Kohlenstoffatome von **1** zusammen mit ihren Standardabweichungen

Atom	\bar{x}/\bar{a}	\bar{y}/\bar{b}	\bar{z}/\bar{c}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
A1	2978(1)	2682(2)	120(1)	372(7)	336(7)	345(7)	45(6)	-23(6)	48(5)
B1	3633(1)	3193(2)	427(1)	393(8)	441(8)	367(8)	64(7)	-8(6)	81(6)
C1	3777(1)	4946(2)	196(1)	430(8)	473(9)	460(9)	-14(7)	21(7)	116(7)
D1	3161(1)	6146(2)	366(1)	562(9)	365(8)	525(9)	-21(7)	18(7)	117(7)
E1	2437(1)	5639(2)	758(1)	486(8)	351(8)	498(8)	97(7)	-10(6)	107(7)
F1	2344(1)	3901(2)	975(1)	375(7)	369(7)	376(7)	50(6)	-19(6)	64(5)
G1	1664(1)	2959(2)	1442(1)	330(7)	367(7)	469(8)	64(6)	12(6)	71(6)
J1	2731(1)	916(2)	1165(1)	353(7)	334(7)	412(7)	58(6)	-74(6)	62(6)
A2	3521(1)	2304(2)	2835(1)	360(7)	408(7)	342(7)	0(6)	16(6)	69(5)
B2	4411(1)	2658(2)	3104(1)	379(7)	379(7)	290(8)	-3(7)	11(7)	81(6)
C2	4686(1)	4284(2)	3518(1)	406(8)	618(10)	466(8)	-11(7)	-4(7)	77(6)
D2	4050(1)	5517(2)	3653(1)	557(9)	518(10)	525(9)	-110(8)	-11(8)	105(7)
E2	3151(1)	5155(2)	3381(1)	501(9)	475(9)	479(9)	-2(7)	-0(7)	122(7)
F2	2897(1)	3545(2)	2980(1)	361(7)	425(8)	367(7)	-5(6)	-11(6)	95(5)
G2	1984(1)	2771(2)	2616(1)	345(7)	425(8)	452(8)	29(6)	-23(6)	117(6)
J2	3038(1)	699(2)	2365(1)	320(6)	361(7)	455(8)	37(6)	31(6)	67(6)
A3	1235(1)	-292(2)	1394(1)	326(7)	355(7)	610(9)	52(6)	-0(7)	53(6)
B3	598(1)	-1423(2)	179(1)	368(7)	439(9)	736(12)	44(7)	-64(8)	11(7)
C3	231(1)	-2679(2)	1407(2)	357(8)	447(9)	1030(14)	-34(7)	-42(9)	69(8)
D3	497(1)	-2822(2)	2437(2)	405(8)	505(10)	997(14)	-21(8)	132(10)	151(9)
E3	1132(1)	-1710(2)	2953(1)	378(8)	490(9)	773(12)	6(7)	115(8)	141(8)
F3	1523(1)	-444(2)	2424(1)	325(7)	391(8)	605(9)	34(6)	42(7)	93(6)
G3	2207(1)	806(2)	2858(1)	354(7)	447(8)	457(8)	1(6)	44(7)	75(6)
J3	1701(1)	1114(2)	950(1)	370(7)	356(8)	450(8)	37(6)	-15(6)	21(6)

C370/7a.Tab.1

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^3$) und thermische Parameter ($\times 10^3$ Å²) der Wasserstoffatome von **1** zusammen mit ihren Standardabweichungen

Atom	\bar{x}/\bar{a}	\bar{y}/\bar{b}	\bar{z}/\bar{c}	U^2
b1	412(1)	232(2)	30(1)	17(4)
c1	430(1)	533(2)	-9(1)	28(5)
d1	326(1)	737(2)	24(1)	23(4)
e1	200(1)	648(2)	89(1)	25(4)
g1	107(1)	349(2)	14(2)	12(4)
j1	294(1)	-10(2)	82(1)	12(4)
b2	486(1)	177(2)	301(1)	16(4)
c2	530(1)	455(2)	373(1)	24(4)
d2	424(1)	673(2)	394(1)	35(5)
e2	272(1)	605(2)	348(1)	25(4)
g2	153(1)	322(2)	296(1)	15(4)
j2	337(1)	-44(2)	251(1)	10(3)
b3	43(1)	-134(2)	131(1)	29(5)
c3	-23(1)	-350(2)	101(1)	37(5)
d3	26(1)	-378(3)	283(1)	55(6)
e3	132(1)	-182(2)	371(1)	30(5)
g3	259(1)	66(2)	361(1)	15(4)
j3	148(1)	122(2)	19(1)	11(3)

C370/7a.Tab.2

⁴⁾ Der Streuwert s ist definiert als $s = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n}}$ (Δ = Differenz des Einzelwertes vom Mittelwert; n = Anzahl der Werte).

Tab. 3. Experimentell bestimmte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) von **1**. In Klammern stehen die Standardabweichungen σ

Bindungslänge		Mittelwert		Streuwert		Bindungslänge		Mittelwert		Streuwert	
A1-B1	1,379(2)	A2-B2	1,385(2)			A3-B3	1,397(2)	1,398		0,0	
E1-F1	1,378(2)	E2-F2	1,376(2)	1,380	0,003	E3-F3	1,388(2)	1,398		0,0	
B1-C1	1,391(2)	B2-C2	1,397(2)			F3-G3	1,389(3)	1,387		0,001	
D1-E1	1,331(2)	D2-E2	1,330(2)	1,394	0,004	E3-D3	1,386(2)	1,387		0,001	
G1-D1	1,360(2)	G2-D2	1,361(2)	1,380	0,001	C3-D3	1,389(3)	1,389			
A1-F1	1,402(2)	A2-F2	1,396(2)	1,400	0,002	A3-F3	1,390(2)	1,390			
A1-J1	1,517(2)	A2-J2	1,516(2)	1,519	0,004	A3-J3	1,490(2)	1,488		0,002	
F1-G1	1,517(2)	F2-G2	1,527(2)			F3-G3	1,486(2)	1,486			
J1-J2	1,595(2)	G1-G2	1,588(2)	1,592	0,004						
J1-J3	1,575(2)	J2-G3	1,569(2)	1,570	0,003						
J3-G1	1,571(2)	G1-G2	1,566(2)								

Bindungslänge		Mittelwert		Streuwert	
B1-b1	0,69(2)	B2-b2	1,00(1)	B3-b3	1,01(2)
C1-c1	1,01(2)	C2-c2	0,99(2)	C3-c3	1,03(2)
D1-d1	0,97(2)	D2-d2	1,03(2)	D3-d3	1,02(2)
E1-e1	0,97(2)	E2-e2	0,98(2)	E3-e3	1,02(2)
J1-j1	1,01(1)	J2-j2	1,01(1)	J3-j3	1,04(1)
G1-g1	0,99(1)	G2-g2	0,99(2)	G3-g3	1,02(1)

Bindungswinkel		Mittelwert		Streuwert		Bindungswinkel		Mittelwert		Streuwert	
B1-A1-F1	120,7(1)	B2-A2-F2	120,6(1)	120,7	0,2	B3-A3-F3	120,0(1)	120,2		0,2	
A1-F1-E1	120,4(1)	A2-F2-E2	120,9(1)			A3-F3-E3	120,4(1)	120,4		0,1	
A1-B1-C1	118,7(1)	A2-B2-C2	118,2(1)	118,5	0,2	A3-B3-C3	119,3(2)	119,3		0,0	
D1-E1-F1	118,7(1)	D2-E2-F2	118,5(1)			D3-E3-F3	119,3(2)	119,3		0,0	
B1-C1-D1	120,6(2)	B2-C2-D2	121,1(1)	120,8	0,2	B3-C3-D3	120,5(1)	120,5		0,0	
C1-D1-E1	120,9(1)	C2-D2-E2	120,6(1)			C3-D3-E3	120,5(2)	120,5		0,0	
F1-A1-J1	108,4(1)	F2-A2-J2	108,2(1)	108,3	0,1	F3-A3-J3	113,4(1)	113,5		0,2	
A1-F1-G1	108,2(1)	A2-F2-G2	108,3(1)			A3-F3-G3	115,7(1)	115,7		0,1	
B1-A1-J1	130,9(1)	B2-A2-J2	131,0(1)	131,0	0,2	B3-A3-J3	126,6(1)	126,2		0,3	
E1-F1-G1	131,3(1)	E2-F2-G2	130,8(1)			E3-F3-G3	125,9(1)	125,9		0,1	
A1-J1-J3	99,1(1)	A2-J2-G3	99,0(1)	99,1	0,3						
F1-G1-J3	99,4(1)	F2-G2-G3	98,7(1)								
A1-J1-J2	112,2(1)	A2-J2-J1	111,7(1)	111,9	0,5						
F1-G1-J2	111,0(1)	F2-G2-G1	112,4(1)								
J2-J1-J3	108,0(1)	J1-J2-G3	108,4(1)	108,3	0,2						
G2-G1-J3	108,6(1)	G1-G2-G3	108,2(1)								
J1-J3-A3	113,6(1)	J2-G3-F3	113,4(1)	114,1	0,6						
G1-J3-A3	114,6(1)	G2-G3-F3	114,9(1)								
J1-J3-G1	96,9(1)	J2-G3-G2	97,2(1)	97,1	0,2						

A1-B1-b1	119,9(9)	A2-B2-b2	120,9(8)	120,6	0,6	A3-B3-b3	119,8(9)	120,4		0,6
F1-E1-e1	119,5(5)	F2-E2-e2	121,7(5)			F3-E3-e3	120,5(9)	120,5		0,6
C1-B1-b1	121,5(9)	C2-B2-b2	120,9(8)	120,9	0,7	C3-B3-b3	120,9(9)	120,4		0,5
D1-E1-e1	121,7(3)	D2-E2-e2	119,8(9)			D3-E3-e3	119,9(9)	119,9		0,5
B1-C1-c1	119,1(9)	B2-C2-c2	119,5(9)	119,5	0,7	B3-C3-c3	118,2(10)	118,2		0,0
E1-D1-d1	120,7(9)	E2-D2-d2	118,7(5)			E3-D3-d3	118,2(10)	118,2		0,0
C1-D1-d1	118,3(9)	C2-D2-d2	120,7(9)	119,7	0,8	C3-D3-d3	121,3(10)	121,3		0,1
D1-C1-c1	120,3(9)	D2-C2-c2	119,4(9)			D3-C3-c3	121,2(10)	121,2		0,1
A1-J1-j1	113,5(8)	A2-J2-j2	115,2(7)	114,3	0,7					
F1-G1-g1	113,7(8)	F2-G2-g2	114,9(8)							
J2-J1-j1	111,1(7)	J1-J2-j2	109,4(7)	110,4	0,9					
G2-G1-g1	111,4(8)	G1-G2-g2	109,6(7)							
J3-J1-j1	112,2(7)	G3-J2-j2	112,6(8)	112,3	0,2					
J3-G1-g1	112,1(7)	G3-G2-g2	112,4(8)							
J1-J3-j3	109,7(8)	J2-G3-g3	109,5(8)	109,4	0,2					
G1-J3-j3	109,1(7)	G2-G3-g3	109,2(8)							
A3-J3-j3	112,0(7)	F3-G3-g3	111,7(8)	111,9	0,2					

[C 370/76, Tab. 3]

Molekülkonformation

Im Kristall gehort **1** der Symmetrie $1 (C_1)$. Das freie Molekül jedoch besitzt die höhere Symmetrie $mm2 (C_{2v})$. Die Abweichungen des Moleküls im Festzustand von dieser Symmetrie sind auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen. Um diese Abweichungen quantitativ zu erfassen, wurden die *LMN*-Atomkoordinaten von **1** (Tab. 4) nach $mm2$ symmetrisiert und die Unterschiede dieser Form des Moleküls zu den experimentell gefundenen bestimmt (Tab. 4). Sie betragen für die Kohlenstoffatome im Mittel nur $0,017 \text{ \AA}$.

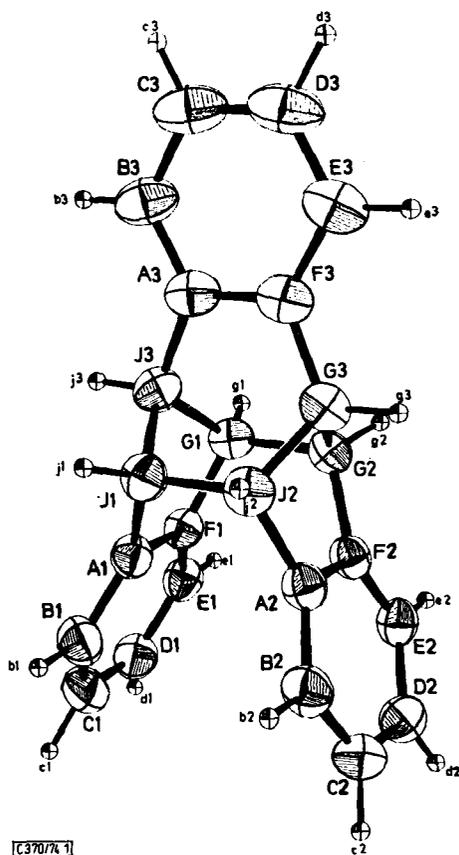


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **1** mit Atomnumerierung. Die Schwingungsellipsoide der C-Atome sind für 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Der Radius der H-Atome ist auf 0,08 Å festgelegt

Das Kerngerüst des Moleküls ist ein Bicyclo[2.2.2]octen, das an G 1 und J 1 durch den Benzolring I und an G 2 und J 2 durch den Benzolring II verklammert ist und die Bindung A 3–F 3 mit dem Benzolring III gemeinsam hat (Abb. 1). Auf Grund der Verklammerung beträgt der Diederwinkel zwischen den Ebenen durch J 3 G 1 G 2 G 3 und J 3 J 1 J 2 G 3 nur 104,2° im Gegensatz zu den Diederwinkeln von 128,8 bzw. 127,0° (Tab. 5) dieser Ebenen mit der Ebene durch J 3 A 3 F 3 G 3. Die entsprechenden Werte für Bicyclo[2.2.2]-octen (**3**) selbst belaufen sich auf 117,6 gegenüber 121,2°⁵⁾. Eine merkliche Torsionsschwingung um die Achse G 3–J 3 läßt sich aus den gefundenen und den nach der „rigid body motion“-Analyse⁶⁾ berechneten Temperaturparametern nicht ableiten (siehe Schwingungsellipsoide in Abb. 1). Die Starrheit von **1** läßt eine ekliptische Konformation der Symmetrie C_{2v} für das freie Molekül erwarten, wie sie auch für **3** gefunden wurde.

⁵⁾ A. Yokozeki und K. Kuchitsu, Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 1783 (1971).

⁶⁾ D. W. J. Cruickshank, Acta Crystallogr. **9**, 754 (1956).

Die geringfügige Abweichung der Torsionswinkel J3-A3-F3-G3 (-1.0°), J3-J1-J2-G3 (-1.3°) und J3-G1-G2-G3 (-0.9°) von 0° muß mit Packungseffekten erklärt werden (Tab. 6).

Tab. 4. Atomkoordinaten (\bar{R}) von **1** in einem $\overline{U3N}$ -Achsenystem, das auf alle Kohlenstoffatome bezogen ist. In Klammern stehen die Abweichungen ($\times 10^3 \bar{R}$) des beobachteten Moleküls von der nach $m\bar{2}$ (C_{2v}) symmetrisierten Form.

Der Ursprung und die kovarianten Komponenten des $\overline{U3N}$ -Systems sind angegeben

		Ursprung			\bar{X}_1			\bar{X}_2			\bar{X}_3		
		$\bar{x}=0.24836$	$\bar{y}=0.20778$	$\bar{z}=0.19135$	\bar{I}	\bar{J}	\bar{K}	\bar{L}	\bar{M}	\bar{N}	\bar{O}	\bar{P}	
					-10.39271	-1.79240	-11.37611	-5.68795	0.61943	5.07016	1.74183	-12.90442	4.03963
Ring	Atom	I	II	III									
		l	m	n	l	m	n	l	m	n	l	m	n
A	-1.048 (9)	1.372 (11)	-0.698 (2)	-1.047 (11)	-1.357 (5)	-0.693 (7)	2.556 (7)	0.700 (5)	0.009 (9)				
B	-2.151 (10)	1.795 (-2)	-1.411 (-8)	-2.127 (34)	-1.634 (-32)	-1.417 (-14)	3.772 (15)	1.366 (-11)	-0.048 (-48)				
C	-3.275 (-2)	2.219 (-19)	-0.711 (-21)	-3.244 (28)	-2.261 (-43)	-0.716 (-26)	4.960 (8)	0.667 (-27)	-0.054 (-54)				
D	-3.290 (-17)	2.210 (-29)	0.669 (-21)	-3.282 (-9)	-2.243 (-5)	0.664 (-26)	4.944 (-8)	-0.722 (-27)	-0.013 (-13)				
E	-2.179 (-17)	1.791 (-4)	1.392 (-11)	-2.169 (-27)	-1.762 (33)	1.394 (-10)	3.741 (-15)	-1.409 (-11)	0.038 (38)				
F	-1.056 (2)	1.365 (24)	0.704 (4)	-1.072 (-21)	-1.330 (31)	0.704 (4)	2.543 (-7)	-0.690 (5)	0.043 (43)				
G	0.269 (-1)	0.827 (32)	1.189 (13)	0.247 (-22)	-0.761 (35)	1.204 (26)	1.176 (-9)	2.390 (15)	-0.052 (52)				
J	0.277 (7)	0.501 (5)	-1.165 (12)	0.286 (16)	-0.795 (1)	-1.146 (26)	1.194 (9)	1.305 (15)	0.013 (13)				
b	-2.122 (36)	1.807 (13)	-2.340 (-10)	-2.103 (57)	-1.663 (-69)	-2.414 (-26)	3.776 (18)	2.390 (-19)	-0.113 (-113)				
c	-4.069 (-5)	2.532 (-14)	-1.229 (-45)	-4.017 (67)	-2.644 (-38)	-1.212 (-28)	5.845 (21)	1.190 (-36)	-0.101 (-101)				
d	-4.110 (-26)	2.455 (-91)	1.120 (-64)	-4.121 (-37)	-2.552 (-6)	1.175 (-9)	5.803 (-21)	-1.261 (-36)	-0.071 (-71)				
e	-2.164 (-24)	1.772 (-23)	2.363 (-25)	-2.231 (-71)	-1.735 (59)	2.377 (-11)	3.740 (-18)	-2.428 (-19)	0.069 (69)				
g	0.560 (-12)	1.195 (50)	2.066 (1)	0.532 (-39)	-1.069 (57)	2.091 (26)	1.201 (-14)	-2.289 (25)	0.071 (71)				
j	0.576 (4)	1.157 (12)	-2.061 (4)	0.618 (47)	-1.140 (5)	-2.042 (23)	1.230 (14)	2.339 (25)	0.068 (68)				

C.370/7. Tab. 4

Tab. 5. Diederwinkel zwischen den Ebenen durch die jeweils angegebenen C-Atome

Ebene I	Ebene II	Diederwinkel ($^\circ$)	Mittelwert (nach C_{2v})
J3 G1 G2 G3	J3 J1 J2 G3	104.2	
J3 A3 F3 G3	J3 G1 G2 G3	128.8	
J3 A3 F3 G3	J3 J1 J2 G3	127.0	127.9
G1 G2 J1 J2	J1 G1 J3	118.3	
G1 G2 J1 J2	G2 J2 G3	118.4	118.3
J1 J2 A3 F3	J1 J3 A3	130.8	
J1 J2 A3 F3	J2 G3 F3	130.4	
G1 G2 A3 F3	G1 J3 A3	131.7	131.1
G1 G2 A3 F3	G2 G3 F3	131.6	
J1 A1 F1 G1	G1 J1 J3	128.9	
J2 A2 F2 G2	G2 J2 G3	128.3	128.6
J1 J2 G1 G2	A1 F1 G1 J1	112.9	
J1 J2 G1 G2	A2 F2 G2 J2	113.3	113.1
A1-F1	A3-F3	92.3	
A2-F2	A3-F3	90.8	91.5
A1-F1	A2-F2	43.2	

Tab. 6. Torsionswinkel ($^{\circ}$) von **1** und ihre Mittelwerte (nach C_{2v})

P3 A3 J3 J1	56.3	J2 J1 J3 A3	-52.2	J2 J1 J3 G1	68.6
P3 A3 J3 G1	-53.8	J1 J2 G3 P3	53.9	J1 J2 G3 G2	-67.3
A3 P3 G3 J2	-55.4	G2 G1 J3 A3	52.4	G2 G1 J3 J1	-67.6
A3 P3 G3 G2	<u>55.3</u>	G1 G2 G3 P3	<u>-51.5</u>	G1 G2 G3 J2	<u>68.6</u>
Mittelwert	55.2		52.5		68.0
J2 J1 A1 P1	-82.1	J3 J1 A1 P1	31.7	A1 J1 J3 G1	-48.5
G2 G1 P1 A1	82.8	J3 G1 P1 A1	-31.4	P1 G1 J3 J1	48.5
J1 J2 A2 P2	81.9	G3 J2 A2 P2	-32.1	A2 J2 G3 G2	49.2
G1 G2 P2 A2	<u>-82.8</u>	G3 G2 P2 A2	<u>31.2</u>	P2 G2 G3 J2	<u>-48.6</u>
Mittelwert	82.4		31.6		48.7
J3 J1 J2 G3	-1.3	A1 J1 J2 A2	1.1	J1 A1 P1 G1	-0.2
J3 G1 G2 G3	<u>-0.9</u>	P1 G1 G2 P2	<u>-1.2</u>	J2 A2 P2 G2	<u>0.6</u>
Mittelwert	1.1		1.1		0.4
J3 A3 P3 G3	-1.0				
C3707% Tab 6					

Die beiden endständigen Ebenen innerhalb der wannenförmigen Cyclohexan- bzw. Cyclohexenuntereinheiten bilden mit dem „Wannenboden“ durchschnittlich Winkel von 118,3 bzw. 131,1° (Tab. 5). Die in **1** enthaltenen Cyclopentengerüste A1 F1 G1 J3 J1 und A2 F2 G2 G3 J2 zeigen eine Briefumschlagform mit einer starken Abweichung von 51,4° aus der ebenen Anordnung. Spektroskopische Messungen⁷⁾ und Elektronenbeugungsuntersuchungen⁸⁾ ergaben für Cyclopenten selbst niedrigere Werte (22,3°^{7a)}; 23,3°^{7b)}; 29,0°⁸⁾). Die Torsionswinkel der Cyclopentenuntereinheiten in **1** betragen durchschnittlich 0,4, 31,6 und 48,7° (Tab. 6). Das Strukturelement eines *cis-cis*-1,5-Cyclooctadiens (A1 F1 G1 G2 F2 A2 J2 J1) liegt in einer wannenförmigen Konformation vor mit einem Diederwinkel von 113,1°. Die Benzolringe sind innerhalb $\pm 0,003$ Å eben. Die Benzolringe I und II bilden einen Winkel von 43,2° miteinander und stehen jeweils senkrecht (91,5°) zum Benzolring III (Tab. 5).

Bindungslängen und -winkel

Charakteristisch für Käfigstrukturen sind Bindungslängendehnungen. Die C_{sp³}-C_{sp³}-Bindungsabstände von **1** betragen 1,592 bzw. 1,570 Å (Abb. 2, Tab. 3). Offensichtlich sind die abstoßenden Wechselwirkungen parallel zur längeren G1-G2- und J1-J2-Bindung vergleichsweise stärker, da die Substituenten im bootsförmigen Cyclohexangerüst entlang dieser Bindungen in verdeckter Konformation stehen, während sie bei der zweiten Gruppe von C_{sp³}-C_{sp³}-Bindungen (1,570 Å) auf Lücke angeordnet sind (siehe Torsionswinkel Tab. 6). Der Vergleich mit **3** demonstriert die Spannungseffekte. Die C_{sp³}-C_{sp³}-Bindungsabstände sind in **3** nur 1,549 Å⁵⁾ lang. Durch die Verklammerung wird in **1** der Winkel G1-J3-J1 bzw. G2-G3-J2 auf 97,1° (Abb. 2, Tab. 3) zusammengedrückt. Der entsprechende Wert in **3** beträgt 107,6°. Als weitere Folge sind die G1...J1- und G2...J2-Abstände mit 2,35 Å (Abb. 2; Tab. 7) relativ kurz gegenüber 2,50 Å in **3**. Andererseits sind

⁷⁾ ^{7a)} G. W. Rathjens, J. Chem. Phys. **36**, 2401 (1962). — ^{7b)} J. Laane und R. C. Lord, ebenda **47**, 4941 (1967).

⁸⁾ M. I. Davis und T. W. Muecke, J. Phys. Chem. **74**, 1104 (1970).

dann die übrigen, komplementären Winkel im bicyclischen Gerüst von **1** (G1–J3–A3, J1–J3–A3, G2–G3–F3, J2–G3–F3) und die dazugehörigen 1...3-Abstände entsprechend größer (114.1°; 2.57 Å). Die Überbrückungsfunktion der Benzolringe I und II unterwirft sie einer höheren Spannung als III. A1–F1, A2–F2 und die exocyclischen C_{sp²}–C_{sp³}-Bindungen an I und II sind mit 1.400 und 1.519 Å länger als die entsprechenden Werte von 1.390 und 1.488 Å an Ring III.

Tab. 8. Inter-molekulare Abstände (Å). Als Grensradien wurden für C 1.65 und für H 1.30 Å festgelegt. Die Symbole A und B bezeichnen Äquivalente Lagen: A($\underline{x}, \underline{y}, \underline{z}$); $\bar{A}(-\underline{x}, -\underline{y}, -\underline{z})$; B($-\underline{x}, 1/2+\underline{y}, 1/2-\underline{z}$); $\bar{B}(\underline{x}, 1/2-\underline{y}, 1/2+\underline{z})$. A₀₀₀ bezeichnet die Koordinaten $\underline{x}+\underline{z}/2, \underline{y}+\underline{z}/2, \underline{z}$. Die Kontakte gehen jeweils von **1** in Position A₀₀₀ aus.

A3...e1(A _{0T0})	2.89	b3...b3(\bar{A}_{000})	2.43
B3...e1(A _{0T0})	2.71	A3...d3(B ₀₀₀)	2.97
C3...e1(A _{0T0})	3.04	B3...d3(B ₀₀₀)	3.15
E3...e2(A _{0T0})	2.98	F3...d3(B ₀₀₀)	2.98
C3...e2(B _{0T0})	3.09	B2...b1(B ₀₀₀)	3.11
B1...A2(B _{00T})	3.51	C2...b1(B ₀₀₀)	2.98
B1...B2(B _{00T})	3.61	D2...b1(B ₀₀₀)	3.11
B1...F2(B _{00T})	3.58	D1...j1(A ₀₁₀)	2.98
B1...e3(B _{00T})	3.01	E1...B3(A ₀₁₀)	3.66
C1...A2(B _{00T})	3.61	d1...j1(A ₀₁₀)	2.19
C1...G3(B _{00T})	3.66	D2...d1(B ₀₁₀)	3.14
C1...e3(B _{00T})	2.78	E2...d1(B ₀₁₀)	3.14
D1...e3(B _{00T})	2.82	b1...e2(B _{1T0})	2.57
E1...e3(B _{00T})	3.12	b1...d2(B _{1T0})	2.58
E1...e3(B _{00T})	3.08	C2...e2(B ₁₀₀)	3.02
B3...B3(\bar{A}_{000})	3.50	C1...c1(\bar{A}_{110})	3.02
B3...b3(\bar{A}_{000})	2.84	c1...c1(\bar{A}_{110})	2.20

C370/74, Tab 8

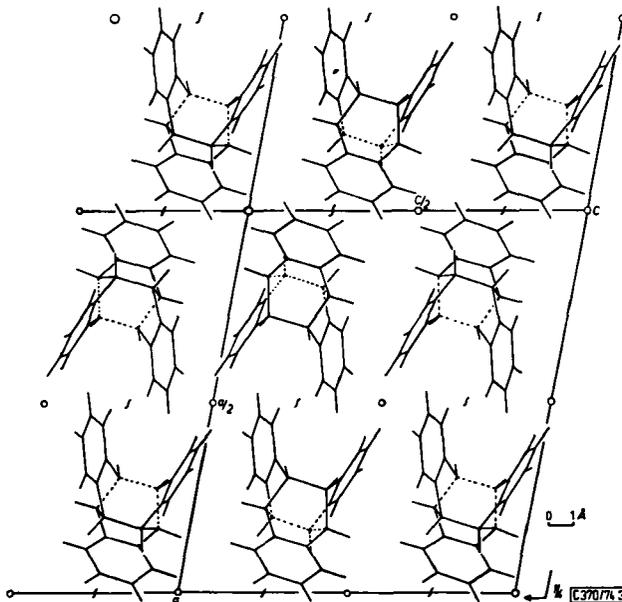


Abb. 3. Packungsanordnung der Moleküle von **1** in der Projektion entlang *b*

Das Molekül öffnet sich zwischen den Benzolringen I und II nach außen. Die Abstände zwischen den beiden Ebenen nehmen von 2.72 über 3.59 bis 4.48 Å zur Peripherie hin zu (Abb. 2). In der Packungsanordnung können daher die Moleküle auf Seiten von I und II ineinander greifen (Abb. 3). Die intermolekularen Abstände (Tab. 8) liegen im üblichen Rahmen.

Prof. H. A. Staab gilt mein Dank für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Stiftung Volkswagenwerk, Hannover, danke ich für ihre Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Kristalle⁹⁾, farblose Prismen vom Schmp. 249.5–250.5°C, wurden aus Aceton gezüchtet. Die kristallographischen Konstanten stehen in Tab. 9. Die Gitterkonstanten ergaben sich nach der Methode der kleinsten Quadrate aus 32 Reflexen hoher Ordnung, die auf einem Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen worden waren. Die Intensitäten erfaßten wir mit einem entlang b justierten Kristall der Größe $0.19 \times 0.26 \times 0.44 \text{ mm}^3$ auf einem computergesteuerten Siemens-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung nach dem Differenzfilterverfahren (Zirkon- und Yttrium-Filter). Bis zu einem Bereich von $\sin \Theta/\lambda \leq 0.662$ wurde ein unabhängiger Satz von Reflexen mit einer Schrittgeschwindigkeit von $0.24 \text{ s}/0.02^\circ$ in 2Θ vermessen. Über weitere Einzelheiten des Meßverfahrens sei auf eine frühere Arbeit¹⁰⁾ verwiesen. Von den insgesamt 3859 vermessenen Reflexen wurden 936 als nicht beobachtet angesehen. Auf Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Tab. 9. Kristallographische Konstanten von **1**, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$; Mol.-Masse 306.4

$a = 15.516 \text{ \AA}$	$\sigma(a) = 0.002 \text{ \AA}$
$b = 7.664$	$\sigma(b) = 0.003$
$c = 13.634$	$\sigma(c) = 0.002$
$\beta = 101.16^\circ$	$\sigma(\beta) = 0.01^\circ$

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

$V = 1590.5 \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber}} = 1.28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für $z = 4$

$F(000) = 648$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.78 \text{ cm}^{-1}$

Die Struktur von **1** haben wir nach dem Symbolischen Additionsverfahren¹¹⁾ gelöst¹²⁾. Zur Festlegung des Ursprungs erhielten aus einem Satz von 250 $E(hkl)$ -Werten ≥ 1.94 folgende Reflexe positives Vorzeichen: $-4\ 3\ 16$ ($|E| = 4.65$); $-13\ 2\ 4$ ($|E| = 4.12$); $-10\ 4\ 3$ ($|E| = 3.88$)+. Weiteren fünf Reflexen teilten wir Symbole zu: $-9\ 5\ 1$ ($|E| = 3.67$); $6\ 2\ 14$ ($|E| = 3.74$); $10\ 4\ 1$ ($|E| = 3.43$); $-13\ 2\ 2$ ($|E| = 3.05$); $-3\ 3\ 12$ ($|E| = 3.55$) e . Aus den Querbeziehungen zwischen Symbolen und Vorzeichen konnten folgende Zuordnungen getroffen werden: $a = e = +$; $b = c = d = -$. Eine daraus resultierende Elektronendichte-Berechnung ergab eindeutig die Position sämtlicher C-Atome.

Die Verfeinerung der Koordinaten der C-Atome mit 363 Reflexen niedriger Ordnung ($\sin \Theta/\lambda \leq 0.3$) senkte in drei Zyklen den R -Wert von 0.37 auf 0.22. Anschließend wurde in mehreren Zyklen der $\sin \Theta/\lambda$ -Bereich schrittweise erweitert, die H-Atome an chemisch sinnvollen Stellen

⁹⁾ Dr. F. Graf und Prof. H. A. Staab danken wir für die Substanzprobe.

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

¹¹⁾ J. Karle und I. L. Karle, Acta Crystallogr. **21**, 849 (1966).

¹²⁾ Programm von L. Leiserowitz, Rehovoth, Israel.

dazugefügt und ein Block-Matrix-Verfahren eingeführt. Jeder Block enthielt einen halben Benzolring. Der Skalenfaktor wurde dem ersten Block zugeschlagen. 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 0.048 (ohne nicht beobachtete Reflexe) bzw. 0.052 (einschließlich nicht beobachteter Reflexe). Sechs der stärksten Reflexe erhielten das Gewicht Null. Folgende Atomformfaktoren wurden verwendet: $f_C^{13)}$; $f_H^{14)}$. Eine Liste der kF_c und F_c steht auf Anfrage gerne zur Verfügung. Sämtliche Rechnungen wurden auf der IBM 360/44 im Rechenzentrum der Universität Heidelberg durchgeführt.

¹³⁾ J. Berghius, I. J. M. Haanapel, M. Potters, B. D. Loopstra, C. H. MacGillavry und A. L. Veenendaal, *Acta Crystallogr.* **8**, 478 (1955).

¹⁴⁾ *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1962.