

Kondensierte Ringsysteme, XVI¹⁾

Synthese, Kristall- und Molekularstruktur eines 1,4-überbrückten Dewar-Benzols der [6.2.2]Propellanreihe mit Konformationsenantiomerie

Klaus Weinges, Wolfgang Kasel, Ursula Huber-Patz, Hans Rodewald und Hermann Irngartinger*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 27. Juli 1983

Ausgehend von 3,4:5,6-Dibenzo-10,13-dithia[6.3.3]propella-3,5-dien (**1**) wird das racemische 3,4:5,6-Dibenzo[6.2.2]propella-3,5,9,11-tetraen (**7**) hergestellt. Seine Konstitution wird röntgenstrukturanalytisch bewiesen. Durch Chromatographie an Triacetylcellulose konnte eine Anreicherung der Enantiomeren von **7** erreicht werden, deren Halbwertszeit bei 20°C ca. 100 h beträgt.

Condensed Ring Systems, XVI¹⁾

Synthesis, Crystal and Molecular Structure of a 1,4-Bridged Dewar-Benzene of the [6.2.2]Propellane Series with Conformational Enantiomerism

Starting from 3,4:5,6-dibenzo-10,13-dithia[6.3.3]propella-3,5-diene (**1**) racemic 3,4:5,6-dibenzo[6.2.2]propella-3,5,9,11-tetraene (**7**) is prepared. Its constitution is established by X-ray structure analysis. An enantiomeric enrichment of **7** has been achieved by chromatography on triacetyl cellulose; its half-life at 20°C is about 100 h.

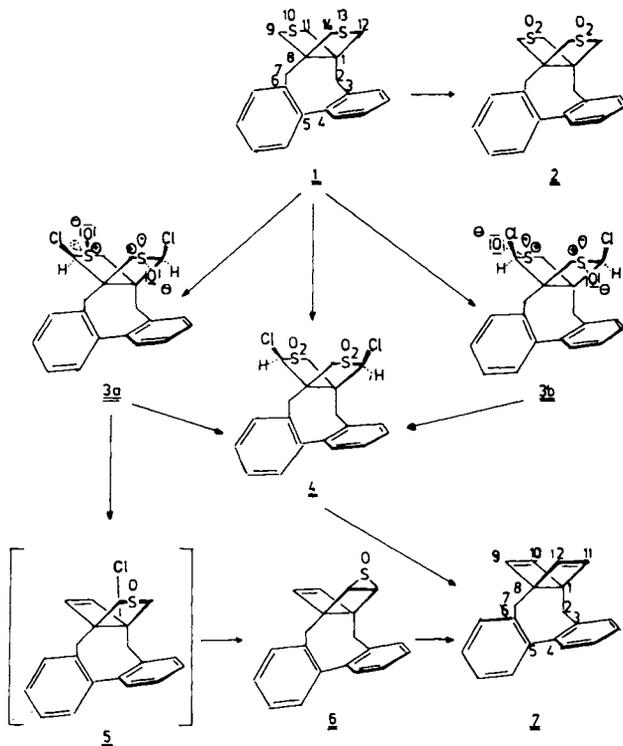
In der Literatur wurde noch keine Röntgenstrukturanalyse von 1,4-überbrückten Dewar-Benzolen beschrieben, da die bisher hergestellten 1,4-Polymethylen-Dewar-Benzole viskose Flüssigkeiten sind²⁾. Jetzt ist es uns gelungen, das 3,4:5,6-Dibenzo[6.2.2]propella-3,5,9,11-tetraen (**7**) kristallisiert herzustellen und seine Kristall- und Molekularstruktur zu bestimmen.

Syntheseweg

Die 1,4-Polymethylen-Dewar-Benzole haben wir früher aus den entsprechenden Dithiapropellanen über ihre Dichlordisulfone durch doppelte Ramberg-Bäcklund-Reaktion hergestellt²⁾. Obwohl die Ausbeuten gering (< 12%) waren, konnten sie gaschromatographisch rein isoliert und ihre Konstitutionen bewiesen werden. Bei der Übertragung dieser Reaktion auf das (9*E*,12*E*)-9,12-Dichlor-3,4:5,6-dibenzo-10,13-dithia[6.3.3]propella-3,5-dien-10,10,13,13-tetraoxid (**4**) wurde zwar das 1,4-überbrückte Dewar-Benzol **7** chromatographisch und spektroskopisch nachgewiesen, aber das Produkt war immer mit einer Verbindung verunreinigt, von der es nicht abgetrennt werden

konnte. Angeregt durch die kürzlich von uns beschriebene Synthese der Oxapropylene¹⁾, die in guten Ausbeuten rein erhalten wurden, hofften wir, auf analogem Weg zum Erfolg zu kommen. Aber auch die Umsetzung der aus **1** hergestellten Dichlordisulfide, von denen hier nur **3a** und **3b** beschrieben werden, mit Kalium-*tert*-butylat bei tiefen Temperaturen führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Schließlich konnte aus **3a** mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) das En-chlor-sulfoxid **5** erhalten werden, das zwar als Öl anfiel, aber bei weiterer Umsetzung mit Kalium-*tert*-butylat zu dem kristallisierten 3,4:5,6-Dibenzo-11,12-episulfinylo[6.2.2]propella-3,5,9-trien (**6**) führt. Aus **6** läßt sich **7** durch LiAlH₄-Reduktion mit 18% Ausbeute (bez. auf **3a**) herstellen, das nach säulenchromatographischer Reinigung aus Methanol kristallisiert.

Bemerkenswert ist, daß der Syntheseweg **3a** → **7** ausgehend von **3b** nicht analog verläuft. Man kann daraus schließen, daß die Eliminierung mit DBU von der Konfiguration der Ausgangsverbindung abhängig ist.



Konstitution und Konfiguration des Dichlordisulfons **4** und der isomeren Dichlordisulfoxide **3a** und **3b**

Die Konstitution und Konfiguration des Dichlordisulfons **4** und der isomeren Dichlordisulfoxide **3a** und **3b** lassen sich mit Hilfe der ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen analog unseren früheren Untersuchungen ermitteln^{1,3)}. Die C₂-Symmetrie des

Disulfons **2** bewirkt die Äquivalenz der Kohlenstoffatome 1/8, 2/7, 9/12 und 11/14. Die Zuordnung der Kohlenstoff-Signale (Tab. 1) im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** erfolgte durch sein „off resonance“-Spektrum und durch Korrelation der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der von uns beschriebenen Oxathiapropellene sowie ihrer Derivate¹⁾. Die Stellung der Chloratome an C-9 und C-12 in **4** wird durch die Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 18.15$ ppm und durch die geringfügige Hochfeldverschiebung der Kohlenstoffatome 11 und 14 von $\Delta\delta = 4.29$ ppm gegenüber denen von **2** bewiesen, womit die Konstitution als 9,12-Dichlordisulfon feststeht. Die Konfiguration der Chlormethylen-Kohlenstoffatome 9 und 12 von **4** ergibt sich aus den $\Delta\delta$ -Werten von C-2 und C-7 gegenüber den entsprechenden des Disulfons **2**. Ist der $\Delta\delta$ -Wert < 3 ppm, wie man für **4** aus Tab. 1 entnehmen kann, so stehen die Chloratome nach unserer Festlegung^{1,3)} in *E*-Stellung. Damit handelt es sich bei **4** um das (9*E*,12*E*)-9,12-Dichlor-3,4:5,6-dibenzo-10,13-dithia[6.3.3]propella-3,5-dien-10,10,13,13-tetraoxid.

Da das Dichlordisulfon **4** auch durch Oxidation der isomeren Dichlordisulfoxide **3a** und **3b** entsteht, muß die Chlorsubstitution an diesen Produkten an den gleichen Kohlenstoffatomen 9 und 12 in *E*-Stellung erfolgt sein. Wie schon bei den isomeren Chlorsulfoxiden der Oxathiapropellene beschrieben¹⁾, läßt sich die *threo*- bzw. *erythro*-Stellung der Sauerstoffatome zu den Chloratomen bei den isomeren Dichlordisulfoxiden **3a** und **3b** durch die $\Delta\delta$ -Werte der Kohlenstoffatome der Chlormethylengruppe gegenüber denen von **4** ermitteln. Steht das Sauerstoffatom zum Chloratom in *threo*-Stellung, so sollten die beiden Atome keinen Einfluß gegenseitig ausüben und die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von C-9 bzw. C-12 eine Tieffeldverschiebung $\Delta\delta > 8$ ppm erleiden. Bei **3a** (Tab. 1) sind die δ -Werte für C-9 um 0.93 ppm und für C-12 um 9.65 ppm gegenüber denen von **4** nach tieferem Feld verschoben, d.h. **3a** besitzt eine 9*E*-*erythro*-12*E*-*threo*-Konfiguration. Für **3b** findet man für C-9 und C-12 den gleichen $\Delta\delta$ -Wert von 8.62 ppm, d.h. er liegt für beide C-Atome höher als 8, womit sich für dieses Isomere eine 9*E*-*threo*-12*E*-*threo*-Konfiguration ergibt.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen und $\Delta\delta$ -Werte des Sulfons **2**, Dichlordisulfons **4** und der isomeren Dichlordisulfoxide **3a** und **3b**

C-	2	$\Delta\delta^{\text{a)}$	4	$\Delta\delta^{\text{b)}$	3a	$\Delta\delta^{\text{b)}$	3b
1/8	49.85	1.41	51.26	4.79	56.05	1.78	53.04
	49.85	1.41	51.26	7.82	59.08	1.78	53.04
2/7	39.60	1.25	38.35	0.92	39.27	0.30	38.65
	39.60	1.25	38.35	1.76	40.11	0.30	38.65
9	57.43	18.15	75.58	0.93	76.51	8.62	84.20
11	64.38	4.29	60.09	1.98	62.07	1.36	58.73
12	57.43	18.15	75.58	9.65	85.23	8.62	84.20
14	64.38	4.29	60.09	0.21	59.88	1.36	58.73

a) $\Delta\delta$ -Werte gegenüber **2**. – b) $\Delta\delta$ -Werte gegenüber **4**.

Die chemischen Verschiebungen der aromatischen C-Atome sind nicht aufgeführt, da sie keine Aussagen über die Konfiguration ermöglichen.

Kristall- und Molekularstruktur des racemischen 3,4:5,6-Dibenzo[6.2.2]propella-3,5,9,11-tetraens (7)

Da in der Literatur bisher noch keine Röntgenstrukturanalysen von Dewar-Benzol-Derivaten beschrieben sind – abgesehen von Strukturanalysen einiger Metallkomplexe⁴⁾ und benzokondensierter Derivate⁵⁾ –, wird die Kristall- und Molekularstruktur von 7 durch Röntgenbeugung bestimmt.

Die Propellanbindung C1–C8 ist mit einem Wert von 1.586(2) Å innerhalb des Moleküls die längste Bindung (Abb. 1). Auch in anderen Propellanen ist diese Bindung überdurchschnittlich lang^{5,6)}. Die Konformation entlang dieser Bindung ist ekliptisch. Die Torsionswinkel um C1–C8 liegen innerhalb der Vierringe bei 1.0(1)° und innerhalb des Achtrings bei 6.2(2)° (Tab. 2).

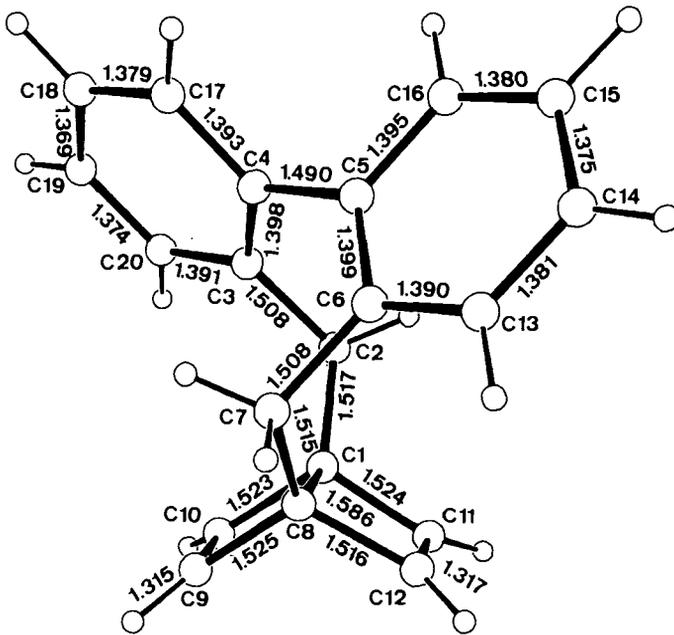


Abb. 1. Molekularstruktur von 7 und Bindungslängen (Å). Die Standardabweichungen liegen bei 0.001–0.002 Å

Der Faltungswinkel zwischen den beiden Vierringebenen C1, C8, C9, C10 und C1, C8, C11, C12 beträgt 115.9°. Die beiden Vierringe sind planar (± 0.008 Å). Im Gegensatz zu den Methylgruppen des Hexamethyl-Dewar-Benzols, das mit Elektronenbeugung⁷⁾ vermessen wurde, weichen in 7 die H-Atome nur geringfügig um 0.02 Å von den Ebenen der Cyclobutenringe in die *endo*-Richtung des Dewar-Benzols ab. Die Dewar-Benzoleinheit ist in 1,4-Stellung durch den Achtring C1 bis C8 twistförmig überbrückt, so daß sich eine chirale Konformation ergibt (Torsionswinkel in Tab. 2). Die beiden Phenylringe sind um 67.3° gegeneinander verdreht. Das Gesamtmolekül zeigt nur geringfügige Abweichungen von der C_2 -Symmetrie. In der vorliegenden Raumgruppe

$P2_1/c$ kristallisiert **7** als Racemat. Bedingt durch die twistförmige Überbrückung zeigen die Bindungswinkel C2–C1–C10 bzw. C2–C1–C11 und C7–C8–C12 bzw. C7–C8–C9 deutliche Unterschiede (120.9° und 117.2°; Tab. 2). Die Bindungswinkel an den Brückenkopfatomen C2–C1–C8 125.0(1)° und C1–C8–C7 124.4(1)° sind aufgeweitet.

Tab. 2. Bindungswinkel und Torsionswinkel von **7**

C2 – C1 – C8	125.0(1)	C3 – C4 – C5	121.8(1)	C1 – C8 – C7	124.4(1)	C8 – C12 – C11	95.1(1)	
C2 – C1 – C10	120.6(1)	C3 – C4 – C17	118.8(1)	C1 – C8 – C9	84.7(1)	C6 – C13 – C14	121.5(1)	
C2 – C1 – C11	117.3(1)	C5 – C4 – C17	119.3(1)	C1 – C8 – C12	85.2(1)	C13 – C14 – C15	119.6(1)	
C8 – C1 – C10	85.1(1)	C4 – C5 – C6	121.4(1)	C7 – C8 – C9	117.0(1)	C14 – C15 – C16	119.9(1)	
C8 – C1 – C11	84.9(1)	C4 – C5 – C16	119.7(1)	C7 – C8 – C12	121.2(1)	C5 – C16 – C15	121.2(1)	
C10 – C1 – C11	115.2(1)	C6 – C5 – C16	118.9(1)	C9 – C8 – C12	115.1(1)	C4 – C17 – C18	121.3(1)	
C1 – C2 – C3	116.1(1)	C5 – C6 – C7	120.8(1)	C8 – C9 – C10	95.2(1)	C17 – C18 – C19	119.8(1)	
C1 – C2 – C4	120.8(1)	C5 – C6 – C13	118.8(1)	C1 – C10 – C9	95.0(1)	C18 – C19 – C20	119.9(1)	
C2 – C3 – C20	120.4(1)	C6 – C7 – C13	120.3(1)	C1 – C11 – C12	95.1(1)	C3 – C20 – C19	121.5(1)	
C4 – C3 – C20	116.8(1)	C6 – C7 – C8	114.9(1)					
C1 – C2 – C3	C4	88.2(2)	C3 – C2 – C1	C10	58.1(2)	C7 – C6 – C5	C16	177.4(1)
C1 – C2 – C3	C4	-94.4(1)	C3 – C2 – C1	C11	-152.5(1)	C8 – C1 – C10	C9	-1.3(1)
C1 – C8 – C9	C10	-1.3(1)	C3 – C4 – C5	C6	-68.4(2)	C8 – C1 – C11	C12	-1.2(1)
C1 – C8 – C12	C11	-1.2(1)	C3 – C4 – C5	C16	113.6(1)	C8 – C7 – C6	C13	-92.4(1)
C1 – C8 – C7	C6	-53.3(1)	C5 – C6 – C7	C7	-0.7(2)	C9 – C8 – C1	C10	1.1(1)
C1 – C10 – C9	C8	1.4(1)	C4 – C5 – C6	C13	-179.3(1)	C9 – C8 – C1	C11	-14.9(1)
C1 – C11 – C12	C8	1.2(1)	C5 – C4 – C3	C20	178.6(1)	C9 – C8 – C12	C11	80.7(1)
C2 – C1 – C8	C7	6.2(2)	C5 – C6 – C7	C8	89.0(1)	C9 – C10 – C1	C11	80.4(1)
C2 – C1 – C8	C9	125.5(1)	C6 – C5 – C4	C17	111.9(1)	C10 – C1 – C8	C12	116.9(1)
C2 – C1 – C8	C12	-1.9(7)	C6 – C7 – C8	C9	-156.2(1)	C10 – C1 – C11	C12	-83.2(1)
C2 – C1 – C10	C9	-129.5(1)	C6 – C7 – C8	C12	53.9(1)	C10 – C9 – C8	C12	-85.3(1)
C2 – C1 – C11	C12	125.7(1)	C7 – C8 – C1	C10	-118.1(1)	C11 – C1 – C8	C12	1.0(1)
C2 – C3 – C4	C5	-3.9(2)	C7 – C8 – C1	C11	126.0(1)	C13 – C6 – C5	C16	-1.2(2)
C2 – C3 – C4	C17	175.8(1)	C8 – C9 – C10	C10	124.8(1)	C16 – C5 – C4	C17	-66.1(2)
C3 – C2 – C1	C6	-49.0(2)	C7 – C8 – C12	C11	-128.9(1)	C17 – C4 – C3	C20	-1.7(2)

Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **7**. $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U _{eq} × 10 ⁴	ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U _{eq} × 10 ³
C1	0,76069(6)	-0,08790(11)	1,00648(13)	547(5)	H2A	0,7207(6)	-0,2483(12)	0,8469(13)	74(4)
C2	0,74076(6)	-0,16395(11)	0,83925(14)	592(5)	H2B	0,7953(5)	-0,1745(10)	0,8503(11)	55(3)
C3	0,67397(6)	-0,10595(11)	0,65062(13)	546(4)	H7A	0,7115(5)	0,1635(10)	0,7904(12)	56(3)
C4	0,4980(6)	-0,0171(11)	0,56876(12)	546(5)	H7B	0,7953(5)	0,2363(11)	0,9352(12)	62(3)
C5	0,78651(6)	0,03050(11)	0,46785(12)	517(4)	H9	0,6849(6)	0,1420(12)	1,0843(14)	72(4)
C6	0,82414(6)	0,11097(11)	0,42343(12)	512(4)	H10	0,6495(6)	-0,1139(11)	1,0267(14)	76(4)
C7	0,77458(6)	0,15353(11)	0,49689(12)	551(5)	H11	0,8008(6)	-0,1833(12)	1,2597(13)	78(4)
C8	0,7809(6)	0,06286(12)	0,10385(12)	536(4)	H12	0,5186(6)	0,0731(12)	1,3095(13)	76(4)
C9	0,70825(6)	0,06803(13)	1,05867(13)	643(5)	H13	0,9344(6)	0,2092(11)	1,0219(13)	65(3)
C10	0,69027(6)	-0,05653(13)	1,02796(11)	641(5)	H14	1,0137(6)	0,1470(12)	0,9141(14)	75(4)
C11	0,85004(6)	-0,10328(13)	1,18869(14)	671(6)	H15	0,9523(6)	0,0133(11)	0,6409(14)	75(4)
C12	0,86713(6)	0,02195(14)	1,21258(13)	648(6)	H16	0,8063(6)	-0,0563(11)	0,4877(13)	64(3)
C13	0,90766(7)	0,15360(12)	0,90994(13)	610(5)	H17	0,6506(7)	0,0870(13)	0,3297(13)	93(4)
C14	0,55391(6)	0,11826(13)	0,84428(14)	684(6)	H18	0,5057(8)	0,0207(15)	0,1657(18)	117(5)
C15	0,81648(7)	0,04051(13)	0,68883(13)	659(5)	H19	0,4685(6)	-0,1221(12)	0,3091(16)	90(4)
C16	0,83344(7)	-0,00221(12)	0,60079(13)	598(5)	H20	0,5756(6)	-0,2057(11)	0,6149(13)	72(3)
C17	0,63403(7)	0,02741(15)	0,38919(15)	741(6)					
C18	0,55005(8)	-0,01248(17)	0,21935(17)	883(8)					
C19	0,52742(7)	-0,09741(16)	0,37591(17)	845(7)					
C20	0,58871(7)	-0,14407(15)	0,55175(15)	692(6)					

Enantiomerentrennung von **7**

Im ¹H-NMR-Spektrum von **7** erscheinen die benzyliischen Protonen an C-2/7 als AB-Signal, das bis +130°C keine Koaleszenz zeigt. Dies deutet auf eine relativ hohe Inversionsbarriere, die eine Enantiomerentrennung ermöglichen sollte. Versuche mit Hilfe einer Mitteldrucksäule ($l = 80$ cm; $\varnothing = 1$ cm) an mikrokristalliner Triacetylcellulose⁸⁾ mit Ethanol als Elutionsmittel führten nur zu einer Anreicherung der Konformationsenantiomeren. Dies schließen wir aus den kleinen spezifischen Drehwerten von $[\alpha]_{589}^{20} = +27^\circ$ bzw. $[\alpha]_{589}^{20} = -11^\circ$ gegenüber einer von *Mislow* und Mitarbeitern⁹⁾ hergestellten vergleichbaren Substanz, der *cis*-1,2:3,4-Dibenzo-1,3-cyclooctadien-6,7-dicarbonsäure, deren spezifische Drehwerte mit $[\alpha]_{589}^{15} = +176^\circ$ bzw. $[\alpha]_{589}^{15} = -103^\circ$ angegeben werden. Es konnte jedoch für die Konformationsenantiomeren von **7** eine

relativ hohe Stabilität nachgewiesen werden. Sie racemisieren mit einer Halbwertszeit von ca. 100 h bei 20 °C, während die Halbwertszeit der *cis*-1,2:3,4-Dibenzo-1,3-cyclooctadien-6,7-dicarbonsäure nur 85 min bei 31.5 °C beträgt. Weitere Versuche zur vollständigen Enantiomerentrennung sind geplant.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Unterstützung. Die Geräte wurden vom *Land Baden-Württemberg* zur Verfügung gestellt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bestimmung in Kapillaren, nicht korrigiert. – NMR-Spektren: Bruker WH-300. – Säulenchromatographie: Glasdrucksäulen (Reichert Chemietechnik). Membranpumpen „Prominent“ (Chemie und Filter GmbH). – R_F -Werte: DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). Betrachtung unter UV bei 254 nm oder Entwicklung in einer Iodkammer. – Spezif. Drehwerte: 141 (Perkin Elmer).

3,4:5,6-Dibenzo-10,13-dithia[6.3.3]propella-3,5-dien-10,10,13,13-tetraoxid (2): Zur Lösung von 500 mg (1.5 mmol) Dithiapropellen **1**¹⁾ in 20 ml Dichlormethan werden bei –25 °C 16 ml 0.64 molare Peressigsäure in Dichlormethan getropft. 3 d wird gerührt und allmählich auf Raumtemp. erwärmt. Die Lösung wird nacheinander mit Wasser, wäßriger Natriumcarbonat-, angesäuertes Kaliumiodid-, Natriumsulfit-Lösung und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird die Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Aceton (1:2) umkristallisiert. Ausb. 360 mg (62%), Schmp. >350 °C, $R_F = 0.54$ (Toluol/Aceton 8:2). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): AB-Signal ($\delta_A = 2.75$, $\delta_B = 3.23$, $J = 15$ Hz; 4H, 2-H, 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.29$, $\delta_B = 3.44$, $J = 14$ Hz; 4H, 9-H, 12-H oder 11-H, 14-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.41$, $\delta_B = 4.06$, $J = 15$ Hz; 4H, 9-H, 12-H oder 11-H, 14-H), 7.0–7.5 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR s. Tab. 1.

C₂₀H₂₀O₄S₂ (388.3) Ber. C 61.83 H 5.19 S 16.51 Gef. C 61.88 H 5.22 S 16.46

(9E-erythro-12E-threo)-9,12-Dichlor-3,4:5,6-dibenzo-10,13-dithia[6.3.3]propella-3,5-dien-10,13-dioxid (3a) und (9E-threo-12E-threo)-9,12-Dichlor-3,4:5,6-dibenzo-10,13-dithia[6.3.3]propella-3,5-dien-10,13-dioxid (3b): Eine Lösung von 5 g (15.4 mmol) **1** in 125 ml wasserfreiem Tetrachlormethan wird unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0 °C unter Rühren mit 4.2 g (31 mmol) *N*-Chlorsuccinimid versetzt. Über Nacht erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. Das Succinimid, das auf der Lösung schwimmt, wird unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und dreimal mit je 50 ml wasserfreiem Tetrachlormethan gewaschen. Dem Filtrat wird bei –25 °C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 48.5 ml 0.64 molarer Peressigsäure in Dichlormethan zusetztropft. Man rührt 3 d und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Die Lösung wird nacheinander mit Wasser, wäßriger Natriumcarbonat-, angesäuertes Kaliumiodid-, Natriumsulfit-Lösung und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, wobei die isomeren Dichlordisulfoxide auskristallisieren. Das Gemisch wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton (98:2) als Elutionsmittel aufgetrennt.

Fraktion 1: Kristalle von **3b** aus Dichlormethan/Aceton (1:2). Ausb. 1.4 g (20%), Schmp. 267–272 °C (Zers.), $R_F = 0.36$ (Toluol/Aceton 8:2). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): AB-Signal ($\delta_A = 2.89$, $\delta_B = 2.94$, $J = 15$ Hz; 4H, 2-H, 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.50$, $\delta_B = 3.89$, $J = 14$ Hz; 4H, 11-H, 14-H), 4.88 (s; 2H, 9-H, 12-H), 7.4–7.7 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR s. Tab. 1.

Fraktion 2: Mischfraktion.

Fraktion 3: Kristalle von **3a** aus Dichlormethan/Aceton (1:2). Ausb. 1.2 g (17%), Schmp. 265–268°C (Zers.), $R_F = 0.27$ (Toluol/Aceton 8:2). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.58$, $\delta_B = 2.83$, $J = 15$ Hz; 2H, 2-H oder 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.94$, $\delta_B = 2.97$, $J = 14$ Hz; 2H, 2-H oder 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.93$, $\delta_B = 3.71$, $J = 17$ Hz; 2H, 11-H oder 14-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.39$, $\delta_B = 4.62$, $J = 14$ Hz; 2H, 11-H oder 14-H), 4.74 (s; 1H, 9-H oder 12-H), 4.90 (s; 1H, 9-H oder 12-H), 7.2–7.8 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ s. Tab. 1.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (425.4) Ber. C 56.47 H 4.27 Cl 16.67 S 15.07

3a: Gef. C 56.64 H 4.54 Cl 16.70 S 14.79

3b: Gef. C 56.34 H 4.55 Cl 16.62 S 14.92

(9E,12E)-9,12-Dichlor-3,4,5,6-dibenzo-10,13-dithia[6.3.3]propella-3,5-dien-10,10,13,13-tetraoxid (**4**): Analog der Vorschrift für **2** aus **3a** und **3b**. Kristalle aus Dichlormethan/Aceton (1:2). Ausb. 80%, Schmp. 328–330°C (Zers.), $R_F = 0.59$ (Toluol/Aceton 8:2). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.98$, $\delta_B = 3.24$, $J = 15$ Hz; 4H, 2-H, 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.45$, $\delta_B = 3.87$, $J = 15$ Hz; 4H, 11-H, 14-H), 4.96 (s; 2H, 9-H, 12-H), 7.2–7.7 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ s. Tab. 1.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (457.4) Ber. C 52.52 H 3.97 Cl 15.50 S 14.02

Gef. C 52.71 H 4.24 Cl 15.21 S 14.14

3,4:5,6-Dibenzo-11,12-episulfinylo[6.2.2]propella-3,5,9-trien (**6**): 1 g (2.35 mmol) **3a** wird in 70 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst und nach Zugabe von 30 ml 1,5-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-5-en (DBU) 4 h bei 60°C gerührt. Es wird auf 150 ml Eiswasser gegossen und mit 2 N HCl angesäuert. Anschließend wird viermal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, um Reste von Dimethylformamid zu entfernen, am Schluß im Ölpumpenvak. Das als Öl erhaltene **5** wird als Rohprodukt sofort weiter umgesetzt. Ausb. 690 mg (87%), $R_F = 0.53$ (Toluol/Aceton 8:2).

690 mg (2.02 mmol) **5** werden in 80 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Zu der auf –70°C gekühlten Lösung gibt man in einer Portion 455 mg (4.04 mmol) Kalium-*tert*-butylat. Die Reaktionslösung erwärmt sich innerhalb 1 h auf Raumtemp. und wird 4 h bei 55°C gehalten. Es wird auf 100 ml Eiswasser gegossen und mit 2 N HCl angesäuert. Die Lösung wird viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Extrakte werden mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und **6** an Kieselgel mit Toluol/Aceton (98:2) als Elutionsmittel gereinigt. Das Rohprodukt **6** kann sofort weiter zu **7** umgesetzt werden. Zur Analyse wird **6** aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 372 mg (64%), Schmp. 147–148°C, $R_F = 0.48$ (Toluol/Aceton 8:2). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.84$, $\delta_B = 2.92$, $J = 6$ Hz; 2H, 2-H oder 7-H), 2.90 (s; 2H, 2-H oder 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.73$, $\delta_B = 3.68$, $J = 14$ Hz; 2H, 11-H, 12-H), AB-Signal ($\delta_A = 6.48$, $\delta_B = 6.55$, $J = 3$ Hz; 2H, 9-H, 10-H), 7.0–7.5 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.43, 34.95$ (2 t; C-2, C-7), 51.65, 55.21 (2 d; C-11, C-12), 56.60, 60.42 (2 s; C-1, C-8), 126.19, 126.48, 126.90, 127.35, 128.23, 129.21, 130.06, 130.20 (8 d; *tert*. C-Aromaten), 137.96, 138.32 (2 s; C-3, C-6), 142.29, 143.37 (2 s; C-4, C-5), 141.76, 146.41 (2 d; C-9, C-10).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{OS}$ (304.4) Ber. C 78.91 H 5.30 S 10.53 Gef. C 78.88 H 5.33 S 10.53

3,4:5,6-Dibenzo[6.2.2]propella-3,5,9,11-tetraen (**7**): Zu einer Suspension von 380 mg (10.02 mmol) LiAlH_4 in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 372 mg (1.29 mmol) **6** in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird die

Reaktionsmischung 3 h bei 55 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wird unter Kühlung mit ca. 5 ml Eiswasser versetzt und durch Einleiten von Kohlendioxid neutralisiert. Der Kolbeninhalt wird abgesaugt und der Rückstand zehnmal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und **7** an Kieselgel mit Cyclohexan/Chloroform (9:1) als Elutionsmittel gereinigt. **7** kristallisiert aus Methanol. Ausb. 100 mg (32%), Schmp. 95–96 °C, $R_F = 0.72$ (Cyclohexan/Chloroform 7:3). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.64$, $\delta_B = 2.92$, $J = 14$ Hz; 4H, 2-H, 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 6.35$, $\delta_B = 6.46$, $J = 2$ Hz; 4H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H), 7.1–7.4 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.64$ (t; C-2, C-7), 63.33 (s; C-1, C-8), 126.09, 127.02, 128.70, 129.42 (4 d; tert. C-Aromaten), 138.97 (s; C-3, C-6), 142.75 (s; C-4, C-5), 141.46, 146.55 (2 d; C-9, C-10, C-11, C-12). – MS (70 eV, >40% rel. I): $m/z = 256.1259$ (100%, M^+), 255.1178 (75%, $\text{M} - \text{H}$), 241.1019 (57%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 179.0873 (51%, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5$), 165.0707 (49%, $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7$), 90.0465 (64%, $\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{10}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ (256.4) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.60 H 6.30

Trennung und Halbwertszeit der Konformationsenantiomeren von 7: **7** wird mit Hilfe einer Mitteldrucksäule ($l = 80$ cm; $\varnothing = 1$ cm) an mikrokristalliner Triacetylcellulose⁸⁾ mit Ethanol (96%) getrennt. Fraktionsvolumina ca. 3 ml. Die Konzentration der einzelnen Fraktionen wird über UV-Absorption bestimmt ($\epsilon_{272} = 444.5$).

Fraktion	Gemessener Drehwert	E	c (mg/ml)	$[\alpha]_{589}^{20}$
1	+0.010	0.668	0.385	+26°
2	+0.020	1.364	0.786	+27°
3	+0.028	1.816	1.050	+27°
4	-0.008	0.920	0.530	-11°

Zur Bestimmung der Halbwertszeit werden vier Fraktionen herangezogen, deren Drehung in den angegebenen Zeitabständen gemessen werden. Als t_0 wird der Zeitpunkt der Abnahme der Fraktion gerechnet.

Gemessener Drehwert nach:

6.3 h	15 h	36 h	52 h	80 h	108 h	$t_{1/2}^{20}$
0.019	0.013	0.015	0.010	0.009	0.007	108
0.035	0.034	0.029	0.025	0.023	0.021	128
0.027	0.025	0.024	0.024	0.019	0.014	109
0.020	0.016	0.014	0.013	0.010	0.008	100

Röntgenstrukturanalyse: Die Gitterkonstanten von **7** haben folgende Werte: $a = 19.403(2)$, $b = 10.301(1)$, $c = 8.914(1)$; $\beta = 126.44(1)^\circ$; Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 4$; $D_c = 1.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Reflexintensitäten zweier Quadranten wurden mit einem $0.45 \times 0.40 \times 0.35 \text{ mm}^3$ großen Kristall im Bereich von $\sin \Theta/\lambda \leq 0.66 \text{ \AA}^{-1}$ auf einem automatischen CAD4-Diffraktometer vermessen (Enraf-Nonius, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -2 Θ -Abtastung). Nach der Mittelung mehrfach gemessener Reflexe ergab sich ein unabhängiger Datensatz von 3437 Reflexen, von denen 2122 als beobachtet angesehen wurden ($F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung der 245 Variablen nach F^2 im Vollmatrix-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoffatome und isotropen für die Wasserstoffatome konvergierte bei einem R -Wert von 0.036. Die Atomkoordinaten und die Temperaturfaktoren sind in Tab. 3 aufgeführt. Alle Rechnungen wurden auf einem PDP11/44-Computer mit dem SDP-Programmsystem von Enraf-Nonius¹⁰⁾ durchgeführt¹¹⁾.

- ¹⁾ XV. Mitteil.: K. Weinges, W. Kasel, J. Klein, G. Hubertus, H. Irngartinger, U. Huber-Patz und H. Rodewald, Chem. Ber. **117**, 966 (1984).
- ²⁾ K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. **107**, 1915 (1974), und **109**, 793 (1976).
- ³⁾ K. Weinges, H. Baake, H. Distler, K. Klessing, R. Kolb und G. Schilling, Chem. Ber. **110**, 2978 (1977).
- ⁴⁾ ^{4a)} G. Huttner und O. S. Mills, J. Organomet. Chem. **29**, 275 (1971). – ^{4b)} R. Mason, G. B. Robertson und P. D. Whimp, J. Chem. Soc. A **1970**, 535.
- ⁵⁾ R. W. Frank, R. Gruska und J. G. White, Tetrahedron Lett. **1977**, 509.
- ⁶⁾ ^{6a)} D. Ginsburg, Propellanes, S. 188, Verlag Chemie, Weinheim 1975. – ^{6b)} R. Biachi, T. Pilati und M. Simonetta, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 2157 (1978). – ^{6c)} P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, A.-D. Schlüter und G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7378 (1981), dort weitere Literaturzitate.
- ⁷⁾ M. J. Cardillo und S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2399 (1970).
- ⁸⁾ G. Hesse und R. Hagel, Chromatographia **9**, 62 (1976).
- ⁹⁾ L. V. Dvorken, R. B. Smith und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **80**, 486 (1958).
- ¹⁰⁾ Das SDP-Programmsystem wird beschrieben von B. A. Frenz in Computing in Crystallography, ed. H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. Van Koningsveld, and G. C. Bassi, S. 64, Delft University Press, Delft, Holland 1968.
- ¹¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50535, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[257/83]