

Chem. Ber. 118, 363 – 369 (1985)

Darstellung und Röntgenstruktur-Analyse von 1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydro-syn-17-methyl-9,10[1',2']benzeno-1,4-methanoanthracen, einer gespannten alkylaromatischen Verbindung. Vergleich mit Kraftfeld-Rechnungen¹⁾

Hans J. Lindner^a, Dieter Lenoir^{*b} und Douglas N. Butler^c

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Hochschule Darmstadt^a,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt,

Fachbereich Chemie – Organische Chemie – Universität Oldenburg^b,
Ammerländer Heerstr. 67 – 99, D-2900 Oldenburg, und

Department of Chemistry, York Universität^c,
4700 Keele Street, Downview, Ontario, Canada

Eingegangen am 11. Januar 1984

Es wird die Synthese der Titelverbindung **2** beschrieben und die Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Eine sterische Hinderung äußert sich in signifikanten Abweichungen von der Normalgeometrie, die durch die Kraftfeld-Rechnungen (Allingers MMPI) tendentiell richtig vorhergesagt wird. Die größten Abweichungen beruhen auf einer Unterschätzung der abstoßenden Wechselwirkung der Phenyl- und der Methylgruppe.

Preparation and X-Ray Analysis of 1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydro-syn-17-methyl-9,10[1',2']benzeno-1,4-methanoanthracene, a Strained Alkylaromatic Compound. Comparison with Force-Field Calculations¹⁾

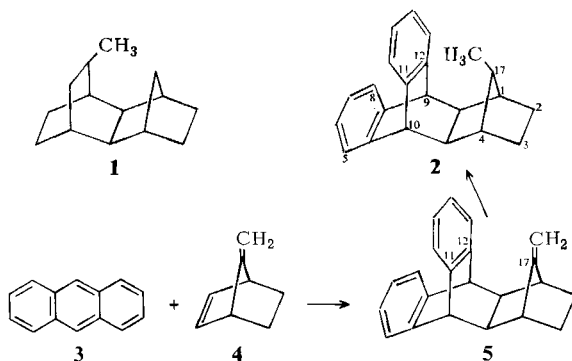
The synthesis of **2** is described and the structure is determined by single cristall X-ray analysis. Steric repulsions result in significant deviations from standard geometries, which are fairly predicted by force-field calculations (Allinger's MMPI). The largest deviations are due to an underevaluation of the repulsive interaction of phenyl with the methyl group.

Aufgrund des Interesses an Molekül-Strukturen mit destabilisierenden nichtbindenden Wechselwirkungen^{1,2)} haben wir eine Reihe von tetracyclischen Verbindungen des Typs **1** synthetisiert³⁾. Bisher konnte weder von **1** noch von den Derivaten aufgrund von Fehlordnungen im Kristall eine Röntgenstruktur erhalten werden. Wir haben daher die alkylaromatische Verbindung **2** untersucht, bei der eine starke abstoßende Wechselwirkung der H-Atome der Methylgruppe mit den π -Orbitalen des Aromaten zu erwarten ist. Es ist das Ziel dieser Arbeit, die experimentell ermittelte Strukturgrößen mit den nach der Kraftfeld-Methode^{4,5)} berechneten zu vergleichen, um die Güte dieser Rechnungen in Hinsicht auf die Anwendung gespannter Strukturen zu testen. Damit können die C – H-van-der-Waals-Potentiale überprüft werden.

Synthese

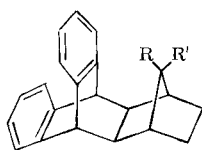
Die Verbindung **2** läßt sich aus Anthracen (**3**) und 7-Methylenbornen (**4**)⁶⁾ in zwei Stufen herstellen. Durch Addition von **4** an **3** entsteht das Diels-Alder-Addukt **5** mit

72% Ausbeute⁷⁾. Die Doppelbindung in **5** wird mit Diboran-Propionsäure zur *syn*-17-Methylverbindung **2** hydriert.



Kraftfeld-Rechnungen

Die Rechnungen wurden mit dem Programm MMPI von Allinger⁵⁾ durchgeführt. Relevant sind die hierbei erhaltenen Strukturparameter (siehe Tab. 2, 3); dagegen können die berechneten thermodynamischen Größen infolge ungenügender Parametrisierung nur für eine Trendanalyse benutzt werden. Die berechneten Werte für die „sterische Energie“⁵⁾ betragen für die Stammverbindung **6a** 42.78 kcal/mol, für die *anti*-17-Methylverbindung **6b** 45.79 kcal/mol und für die hier untersuchte Verbindung **2** 54.21 kcal/mol. Die Einführung der *syn*-ständigen Methylgruppe führt zu einer berechneten Spannungszunahme von 11.4 kcal/mol. Die Spannungszunahme äußert sich in einer Reihe von signifikanten geometrischen Veränderungen, welche durch die Rechnung brauchbar vorhergesagt werden (s. unten).



	R (<i>syn</i>)	R' (<i>anti</i>)
6a	H	H
b	H	CH ₃
c	CH(CH ₃) ₂	H
2	CH ₃	H

Für **2** werden hinsichtlich der Rotation der Methylgruppe zwei Konformationen berechnet, eine, bei der ein H-Atom der CH₃-Gruppe in die Mitte des berechneten Phenylrings zeigt, und eine, bei der die Methylgruppe hierzu um 60° gedreht ist. Die letztere Konformation wird als 1.55 kcal/mol stabiler berechnet, sie wird aber nicht bei der Röntgenstruktur gefunden (s. unten). Wir haben außerdem die Geometrie der *syn*-17-Isopropylverbindung **6c** berechnet. In der stabilsten Konformation führt die Isopropylgruppe zu einer berechneten Zunahme der sterischen Energie von 12.5 kcal/mol im Vergleich zu **6a**.

Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindung **2** kristallisiert aus Methylenchlorid in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit mit den Gitterkonstanten $a = 8.271(5)$, $b = 12.634(6)$,

$c = 15.725(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 73.82(2)^\circ$, $\beta = 97.26(2)^\circ$, $\gamma = 89.90(2)^\circ$ (aus 25 zentrierten Reflexen), $V = 1564.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{rönt}} = 1.217 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Cu-K}\alpha} = 4.4 \text{ cm}^{-1}$; Größe des gemessenen Kristalls ca. $0.1 \times 0.1 \times 0.4 \text{ mm}$.

Intensitätsmessung: Das Kristallsystem wurde mit Weissenberg-Aufnahmen bestimmt. Die Intensitätsmessung erfolgte mit Cu-K α -Strahlung auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer⁸⁾. Bei der Korrektur der Daten wurden Lorentz- und Polarisationsfaktoren, aber nicht die Absorption berücksichtigt.

Die Struktur wurde mit MULTAN-82⁹⁾ gelöst und mit SHELX¹⁰⁾ anisotrop verfeinert. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei unabhängige Moleküle. Mit 3967 symmetrieunabhängigen Reflexen mit $F/\sigma(F) > 3\sigma_F$ wurden R -Werte von $R = 0.077$, $R_w = (\sum \Delta F \cdot \sqrt{w})/(\sum F \cdot \sqrt{w}) = 0.061$ mit $w = 0.25/G_F^2$ erreicht. Die Koordinaten der Atome sind in Tab. 1 zusammengefaßt¹¹⁾.

Tab. 1. Atomkoordinaten von 2

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	ATOM	X/A	Y/B	Z/C
C(11)	0.6379(13)	0.5469(12)	0.1294(12)	H(2)	0.6921(13)	0.4861(12)	0.0251(12)
C(12)	0.6950(14)	0.5561(13)	0.0501(12)	H(3)	0.810(14)	0.4501(12)	-0.0511(12)
C(13)	0.7657(15)	0.6458(13)	0.0039(12)	H(4)	0.812(13)	0.814(12)	-0.0021(12)
C(4)	0.7761(15)	0.7372(13)	0.0355(12)	H(5)	0.722(13)	0.901(12)	0.1411(12)
C(5)	0.7151(14)	0.7351(13)	0.1148(12)	H(7)	0.589(14)	0.684(12)	0.2731(12)
C(6)	0.6484(13)	0.6397(12)	0.1626(12)	H(9)	0.774(13)	0.574(12)	0.421(12)
C(7)	0.5802(14)	0.5221(12)	0.2500(12)	H(10)	0.907(14)	0.407(12)	0.500(12)
C(8)	0.6716(14)	0.5193(12)	0.3127(12)	H(11)	0.888(14)	0.255(12)	0.445(12)
C(9)	0.7630(14)	0.5114(13)	0.3942(12)	H(12)	0.721(13)	0.265(12)	0.305(12)
C(10)	0.8443(15)	0.4128(13)	0.4423(12)	H(14)	0.951(13)	0.384(12)	0.166(12)
C(11)	0.8354(14)	0.3236(13)	0.4087(12)	H(15)	0.341(14)	0.516(12)	0.129(12)
C(12)	0.7431(14)	0.3298(13)	0.3274(12)	H(16)	0.354(13)	0.670(12)	0.177(12)
C(13)	0.6611(13)	0.4278(12)	0.2786(12)	H(17)	0.253(14)	0.351(12)	0.242(12)
C(14)	0.5599(14)	0.4506(12)	0.1951(12)	H(18)	0.095(14)	0.523(12)	0.134(12)
C(15)	0.3851(14)	0.4961(13)	0.1891(12)	H(182)	-0.004(14)	0.444(12)	0.210(12)
C(16)	0.3975(14)	0.5876(13)	0.2267(12)	F(19)	0.016(14)	0.587(12)	0.271(12)
C(17)	0.2574(14)	0.4256(13)	0.2419(13)	H(192)	0.102(14)	0.656(12)	0.184(12)
C(18)	0.0919(15)	0.4868(14)	0.2010(13)	H(20)	0.306(14)	0.606(12)	0.344(12)
C(19)	0.1057(15)	0.5914(14)	0.2401(14)	H(21)	0.163(14)	0.426(12)	0.350(12)
C(20)	0.2746(15)	0.5721(13)	0.2967(13)	H(22)	0.393(14)	0.398(12)	0.459(12)
C(21)	0.2755(15)	0.4455(13)	0.3355(13)	H(222)	0.504(14)	0.300(12)	0.409(12)
C(22)	0.3944(16)	0.3797(14)	0.4127(13)	H(223)	0.367(14)	0.301(12)	0.423(12)
C(1A)	0.9215(13)	0.0465(12)	0.1270(12)	F(2A)	0.907(14)	0.073(12)	0.408(12)
C(2A)	0.8281(14)	0.0491(13)	0.0473(12)	H(3A)	0.977(14)	-0.094(12)	0.490(12)
C(3A)	0.7338(15)	0.1434(13)	0.0004(12)	H(4A)	0.800(14)	-0.248(12)	0.435(12)
C(4A)	0.7339(15)	0.2341(14)	0.2329(12)	H(5A)	0.918(14)	-0.239(12)	0.300(12)
C(5A)	0.8399(14)	0.2329(13)	0.1123(12)	H(7A)	1.023(14)	-0.111(12)	0.184(12)
C(6A)	0.9223(14)	0.1387(12)	0.1604(12)	H(9A)	0.819(14)	-0.215(12)	0.023(12)
C(7A)	1.0309(14)	0.1206(12)	0.2489(12)	H(10A)	0.651(14)	0.145(12)	-0.054(12)
C(8A)	0.9699(13)	0.0189(12)	0.3097(12)	H(11A)	0.683(14)	0.301(12)	-0.002(12)
C(9A)	0.9083(14)	0.0109(13)	0.3887(12)	H(12A)	0.843(14)	0.295(12)	0.135(12)
C(10A)	0.8485(14)	-0.0882(13)	0.4350(12)	H(14A)	1.035(14)	0.181(12)	0.272(12)
C(11A)	0.8527(14)	-0.1784(13)	0.4034(12)	H(15A)	1.230(14)	0.172(12)	0.177(12)
C(12A)	0.9145(14)	-0.1719(13)	0.3237(12)	H(16A)	1.228(14)	0.024(12)	0.120(12)
C(13A)	0.9714(13)	-0.0728(12)	0.2757(12)	H(17A)	1.369(14)	0.123(12)	0.343(12)
C(14A)	1.0320(14)	-0.0484(12)	0.1874(12)	H(181A)	1.480(14)	0.164(12)	0.196(12)
C(15A)	1.2043(14)	-0.0002(12)	0.1886(12)	H(182A)	1.600(14)	0.110(12)	0.271(12)
C(16A)	1.2063(14)	0.1202(13)	0.2555(12)	H(191A)	1.691(14)	-0.098(12)	0.239(12)
C(17A)	1.3500(14)	-0.0681(13)	0.2476(12)	H(192A)	1.467(14)	0.028(12)	0.130(12)
C(18A)	1.5018(15)	-0.0040(14)	0.2016(13)	H(20A)	1.354(14)	-0.142(12)	0.260(12)
C(19A)	1.5025(15)	0.1006(14)	0.2390(13)	H(21A)	1.515(14)	-0.048(12)	0.355(12)
C(20A)	1.3593(14)	0.0800(13)	0.2959(12)	H(221A)	1.338(14)	-0.195(12)	0.425(12)
C(21A)	1.3848(14)	-0.0466(13)	0.3347(12)	H(222A)	1.205(14)	-0.107(12)	0.410(12)
C(22A)	1.3036(15)	-0.1111(14)	0.4128(13)	H(223A)	1.361(14)	-0.093(12)	0.462(12)

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von 2. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind mit den berechneten Werten in Tab. 2–4 zusammengefaßt.

Die größte Abweichung zwischen Messung und Rechnung ist beim Abstand C(22)···C(8), C(13) zu beobachten (Molekül 1 3.192 Å; Molekül 2 3.210 Å; berechnet 3.036 Å).

Tab. 2. Vergleich der gemessenen und berechneten Strukturdaten von 2; Bindungslängen [Å]; $\sigma_r = 0.005 \text{ \AA}$

Bindungslängen [Å]	gemessen		berechnet	Bindungslängen [Å]	gemessen		berechnet
	1. Molekül	2. Molekül			1. Molekül	2. Molekül	
C(1) - C(2)	1.381	1.379	1.393	C(12) - C(13)	1.385	1.382	1.395
C(1) - C(6)	1.408	1.405	1.406	C(8) - C(13)	1.401	1.396	1.402
C(2) - C(3)	1.390	1.390	1.402	C(13) - C(14)	1.498	1.502	1.508
C(3) - C(4)	1.377	1.379	1.397	C(14) - C(15)	1.556	1.551	1.535
C(4) - C(5)	1.397	1.388	1.402	C(15) - C(16)	1.553	1.556	1.540
C(5) - C(6)	1.387	1.387	1.393	C(15) - C(17)	1.553	1.553	1.542
C(6) - C(7)	1.509	1.517	1.519	C(16) - C(20)	1.561	1.551	1.542
C(7) - C(16)	1.555	1.558	1.535	C(17) - C(18)	1.543	1.540	1.555
C(7) - C(8)	1.508	1.503	1.508	C(18) - C(19)	1.604	1.589	1.549
C(8) - C(9)	1.382	1.379	1.395	C(19) - C(20)	1.538	1.549	1.555
C(8) - C(13)	1.401	1.396	1.402	C(17) - C(21)	1.550	1.535	1.540
C(9) - C(10)	1.385	1.389	1.401	C(20) - C(21)	1.544	1.548	1.540
C(10) - C(11)	1.370	1.366	1.397	C(21) - C(22)	1.505	1.509	1.524
C(11) - C(12)	1.386	1.394	1.401	C(1) - C(14)	1.515	1.522	1.519

Tab. 3. Gemessene und berechnete Strukturdaten von 2; Bindungswinkel in Grad; $\sigma_\alpha = 0.4^\circ$

Bindungswinkel (Grad)	gemessen		berechnet	Bindungswinkel (Grad)	gemessen		berechnet
	1. Molekül	2. Molekül			1. Molekül	2. Molekül	
C(6) - C(1) - C(2)	120.0	120.2	120.2	C(14) - C(13) - C(12)	127.1	126.7	126.1
C(14) - C(1) - C(2)	127.0	127.2	126.4	C(13) - C(14) - C(1)	105.1	105.0	100.7
C(14) - C(1) - C(6)	113.0	112.5	113.4	C(15) - C(14) - C(1)	103.7	104.0	104.9
C(3) - C(2) - C(1)	119.6	119.6	119.6	C(15) - C(14) - C(13)	112.4	112.5	103.2
C(4) - C(3) - C(2)	121.0	120.4	120.2	C(16) - C(15) - C(14)	109.1	109.4	110.5
C(5) - C(4) - C(3)	119.9	120.4	120.2	C(17) - C(15) - C(14)	122.6	122.7	122.7
C(6) - C(5) - C(4)	119.7	119.7	119.6	C(17) - C(15) - C(16)	103.0	102.9	102.6
C(5) - C(6) - C(1)	119.8	119.6	120.2	C(15) - C(16) - C(7)	109.4	109.0	110.5
C(7) - C(6) - C(1)	112.5	112.9	113.4	C(20) - C(16) - C(7)	123.4	122.9	122.7
C(7) - C(6) - C(5)	127.7	127.5	126.4	C(20) - C(16) - C(15)	102.7	102.9	102.6
C(8) - C(7) - C(6)	106.0	105.0	100.7	C(18) - C(17) - C(15)	105.0	104.3	107.2
C(16) - C(7) - C(6)	104.1	103.5	104.9	C(21) - C(17) - C(15)	107.2	107.8	107.3
C(16) - C(7) - C(8)	111.5	112.7	113.2	C(21) - C(17) - C(18)	100.1	99.3	99.1
C(9) - C(8) - C(7)	127.2	126.9	126.1	C(19) - C(18) - C(17)	101.2	102.0	102.3
C(13) - C(8) - C(7)	112.7	113.3	113.7	C(20) - C(19) - C(18)	102.9	102.7	102.3
C(13) - C(8) - C(9)	120.1	119.8	120.2	C(19) - C(20) - C(16)	104.4	104.3	107.2
C(10) - C(9) - C(8)	119.9	119.9	119.7	C(21) - C(20) - C(16)	107.2	107.5	107.3
C(11) - C(10) - C(9)	120.1	120.3	120.2	C(21) - C(20) - C(19)	99.5	98.3	99.1
C(12) - C(11) - C(10)	120.8	120.6	120.2	C(22) - C(21) - C(17)	122.8	123.2	121.0
C(13) - C(12) - C(11)	119.7	119.2	119.7	C(22) - C(21) - C(20)	124.4	122.4	121.0
C(12) - C(13) - C(8)	119.4	120.2	120.2	C(17) - C(21) - C(20)	93.1	93.7	91.7
C(14) - C(13) - C(8)	113.4	113.1	113.7				

Die beiden symmetrieunabhängigen Moleküle weichen in ihren Daten nicht signifikant voneinander ab. Sie haben unter Berücksichtigung der gefundenen Fehler C_s -Symmetrie. Auffallend ist die auch bei Berücksichtigung der Standardabweichungen verhältnismäßig lange Bindung C(18)–C(19) mit 1.60 bzw. 1.59 Å sowie die starken Winkelaufweitungen an C(15) und C(16) auf 123°. Außerdem zeigen die Winkel zwischen den besten Ebenen der Phenylringe mit dem zentralen Teilstück C(7), C(16),

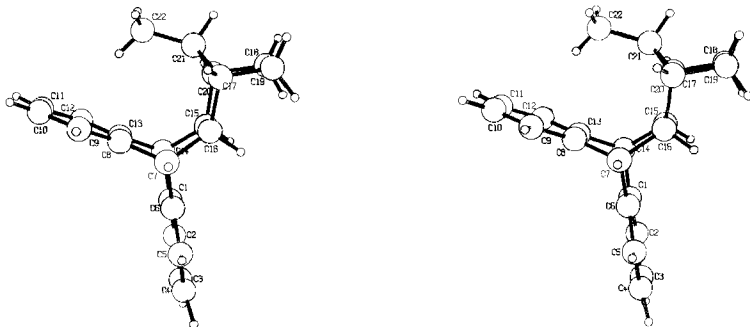


Abb. 1. Molekülbild von 2

Tab. 4. Gemessene und berechnete Strukturdaten von 2; Torsionswinkel in Grad; $\sigma = 0.8^\circ$

Torsionswinkel (Grad)	gemessen		berechnet	Torsionswinkel (Grad)	gemessen		berechnet
	1.Molekül	2.Molekül			1.Molekül	2.Molekül	
C(6) - C(1) - C(2) - C(3)	0,8	0,0	0,0	C(11) - C(12) - C(13) - C(8)	0,0	1,2	1,0
C(14) - C(1) - C(2) - C(3)	180,0	180,0	180,0	C(11) - C(12) - C(13) - C(14)	178,2	-175,9	178,1
C(2) - C(1) - C(6) - C(5)	0,0	0,0	0,0	C(8) - C(13) - C(14) - C(1)	56,8	-56,3	58,4
C(2) - C(1) - C(6) - C(7)	180,0	180,0	180,0	C(8) - C(13) - C(14) - C(15)	-55,3	56,1	-53,0
C(14) - C(1) - C(6) - C(5)	180,0	178,9	180,0	C(12) - C(13) - C(14) - C(1)	-122,1	121,0	-118,8
C(14) - C(1) - C(6) - C(7)	0,0	-0,9	0,0	C(12) - C(13) - C(14) - C(15)	125,8	-126,6	129,8
C(2) - C(1) - C(14) - C(13)	123,6	-123,6	121,9	C(1) - C(14) - C(15) - C(16)	-59,9	59,4	-57,5
C(2) - C(1) - C(14) - C(15)	-118,2	118,1	-120,4	C(1) - C(14) - C(15) - C(17)	180,0	180,0	-178,6
C(6) - C(1) - C(14) - C(13)	-56,5	57,0	-58,2	C(13) - C(14) - C(15) - C(16)	53,2	-53,7	51,3
C(6) - C(1) - C(14) - C(15)	61,8	-61,4	59,4	C(13) - C(14) - C(15) - C(17)	-67,2	66,8	-69,7
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	-1,1	0,0	0,0	C(14) - C(15) - C(16) - C(7)	0,9	0,0	0,0
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	0,0	0,8	0,0	C(14) - C(15) - C(16) - C(20)	-131,7	132,2	-132,3
C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	1,8	-1,8	0,0	C(17) - C(15) - C(16) - C(7)	132,6	-131,7	132,3
C(4) - C(5) - C(6) - C(1)	-2,0	1,7	0,0	C(17) - C(15) - C(16) - C(20)	0,0	0,0	0,0
C(4) - C(5) - C(6) - C(7)	178,5	-178,5	180,0	C(14) - C(15) - C(17) - C(18)	-162,8	162,4	-162,7
C(1) - C(6) - C(7) - C(8)	55,8	-55,7	58,2	C(14) - C(15) - C(17) - C(21)	91,5	-92,7	91,7
C(1) - C(6) - C(7) - C(16)	-62,0	62,6	-59,4	C(16) - C(15) - C(17) - C(18)	74,1	-74,1	72,7
C(5) - C(6) - C(7) - C(8)	-124,7	124,5	-121,9	C(16) - C(15) - C(17) - C(21)	-31,7	30,7	-32,9
C(5) - C(6) - C(7) - C(16)	117,6	-117,1	120,4	C(7) - C(16) - C(20) - C(19)	163,0	-164,1	162,7
C(6) - C(7) - C(8) - C(9)	122,1	-119,6	118,8	C(7) - C(16) - C(20) - C(21)	-92,0	92,2	-91,6
C(6) - C(7) - C(8) - C(13)	-55,8	57,0	-58,4	C(15) - C(16) - C(20) - C(19)	-73,2	72,7	-72,7
C(16) - C(7) - C(8) - C(9)	-125,3	-128,5	-129,8	C(15) - C(16) - C(20) - C(21)	31,8	-30,9	33,0
C(16) - C(7) - C(8) - C(13)	56,9	-55,0	53,0	C(15) - C(17) - C(18) - C(19)	-73,0	73,2	-72,5
C(6) - C(7) - C(16) - C(15)	59,0	-59,8	57,5	C(21) - C(17) - C(18) - C(19)	38,0	-38,0	38,9
C(6) - C(7) - C(16) - C(20)	180,0	180,0	178,5	C(15) - C(17) - C(21) - C(20)	48,2	-46,9	49,5
C(8) - C(7) - C(16) - C(15)	-54,8	53,1	-51,3	C(15) - C(17) - C(21) - C(22)	-87,0	86,3	-78,6
C(8) - C(7) - C(16) - C(20)	65,9	-67,3	69,7	C(18) - C(17) - C(21) - C(20)	-61,0	61,5	-61,7
C(7) - C(8) - C(9) - C(10)	-177,7	176,5	-178,1	C(18) - C(17) - C(21) - C(22)	163,8	-165,3	170,0
C(13) - C(8) - C(9) - C(10)	0,0	0,0	-1,0	C(17) - C(18) - C(19) - C(20)	0,0	0,0	0,0
C(7) - C(8) - C(13) - C(12)	178,0	-178,1	177,4	C(18) - C(19) - C(20) - C(16)	73,2	-72,8	72,5
C(7) - C(8) - C(13) - C(14)	-0,9	0,0	0,0	C(18) - C(19) - C(20) - C(21)	-37,5	37,7	-38,9
C(9) - C(8) - C(13) - C(12)	0,0	-1,3	0,0	C(16) - C(20) - C(21) - C(17)	-48,2	47,0	-49,7
C(9) - C(8) - C(13) - C(14)	-179,0	176,2	-177,4	C(16) - C(20) - C(21) - C(22)	85,9	-86,7	78,6
C(8) - C(9) - C(10) - C(11)	0,0	1,1	1,0	C(19) - C(20) - C(21) - C(17)	60,2	-61,0	61,7
C(9) - C(10) - C(11) - C(12)	-1,2	-1,1	0,0	C(19) - C(20) - C(21) - C(22)	-165,7	165,4	-170,0
C(10) - C(11) - C(12) - C(13)	1,2	0,0	-1,0				

C(15), C(14) eine spannungsbedingte Aufweitung auf der der Methylgruppe C(22) zugewandten Seite (s. Abb. 2). Diese Deformationen werden durch die Abstoßung zwischen der Methylgruppe C(22) und dem Phenylkern C(8) – C(13) verursacht. Die Wasserstoffatome an C(22) sind so angeordnet, daß eines zu dem benachbarten Phenylring zeigt. Das System ist deutlich gespannter als die bereits untersuchte Verbindung **5**. Der Abstand zwischen der Bindungsmitte C(11) – C(12) und C(17) beträgt in **5**⁷⁾ 3.01 Å, während in **2** eine deutliche Aufweitung dieses Abstandes von der Bindungsmitte C(8) – C(13) und C(21) auf 3.37 Å eintritt. Die Packung der Moleküle gibt keine Hinweise auf andere intermolekulare Kräfte als van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Die beschriebenen Spannungseffekte werden durch die Kraftfeldrechnungen weitgehend richtig beschrieben.

Wie Abb. 2 zeigt, werden auch im Bereich der Phenylkerne leichtere Abweichungen im Sinne einer Überbetonung der Deformationen durch die Rechnungen beobachtet. Auffällig ist, daß die Spannung im Molekül zu einer wesentlich größeren Deformation im Bereich um C(20) und damit zu einer Aufweitung von C(18) – C(19) führt als die Rechnung vorhersagt.

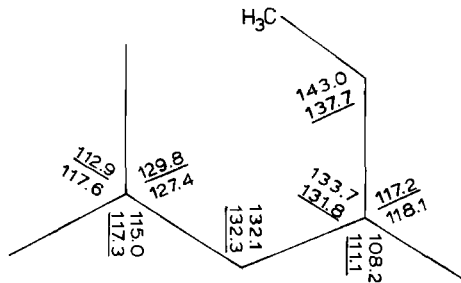


Abb. 2. Projektion von **2** entlang C(7) – C(14) mit den aus beiden unabhängigen Molekülteilen gemittelten Interplanarwinkeln und den berechneten Werten (unterstrichen)

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte in eingeschmolzenen Kapillaren. – IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 177. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60. – Massenspektren: MS 9 der Fa. AEI; 200°C in der Ionensquelle.

1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydro-17-methylen-9,10[1',2']benzeno-1,4-methanoanthracen (**5**): 5.34 g Anthracen (30 mmol) werden mit 12.7 g 7-Methylenbornen⁶⁾ (30 mmol) in einer Ampulle 20 h auf 170°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird dann bei 15 Torr destilliert, wobei nicht umgesetztes 7-Methylenbornen abdestilliert. Der Rückstand wird an 150 g Al₂O₃, neutral, Akt. I, mit Benzol chromatographiert, wobei 7.2 g des Addukts **5** erhalten werden. Kristallisation aus Methylenchlorid liefert 6.2 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 144°C. – IR (KBr): 3050, 2940, 1690, 1465, 1290, 1210, 1160, 1110, 1020, 930, 875, 820, 765, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR

(CDCl₃): δ = 1.15–1.50 (4H, m), 1.98 (2H, m), 2.08 (2H, m), 3.62 (2H, m), 4.18 (2H, m), 6.97–7.35 (8 arom. H, m). – MS: m/e = 284 (M⁺), 178 (100%).

C₂₂H₂₀ (284.2) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.74 H 7.30

1,2,3,4,4a,9,9a,10-Octahydro-*syn*-17-methyl-9,10[1',2']benzeno-1,4-methanoanthracen (2): eine Lösung von 0.200 g 5 in 10 ml absol. THF wird bei 0°C mit 15 ml Diboran-Lösung (ca. 1 M in THF) versetzt und 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen. Nach Zugabe von 2 ml Propionsäure wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird bei 80°C/15 Torr abgezogen, der Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt und mit dreimal mit je 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft und das erhaltene Rohprodukt an 50 g Al₂O₃, neutral, chromatographiert, wobei 0.087 g (43%) 2 als Kristalle vom Schmp. 193–194°C erhalten werden. – IR (KBr): 2900, 2860, 1465, 1455, 1025, 1010, 760, 740, 730, 710 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.48 (CH₃, d, J = 8 Hz), 0.88–1.85 (5H, m), 1.95 (2H, m), 2.12 (2H, m), 4.25 (2H, m), 6.85–7.38 (8 arom. H, m). – MS: m/e = 286 (M⁺), 178 (100%).

C₂₂H₂₂ (286.2) Ber. C 92.37 H 7.61 Gef. C 92.26 H 7.74

- 1) Teil 4 der Reihe „Ergebnisse nichtbindender Wechselwirkungen“, 3. Mittel.: *D. Lenoir* und *R. M. Frank*, Chem. Ber. **114**, 3336 (1981).
- 2) Siehe hierzu *O. Ermer*, Aspekte von Kraftfeld-Rechnungen, S. 465f., W. Baur Verlag, München 1981.
- 3) *D. Lenoir* und *R. M. Frank*, Angew. Chem. **92**, 306 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 318 (1980).
- 4) Übersicht: *E. Osawa* und *H. Musso*, Angew. Chem. **95**, 1 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 1 (1983).
- 5) Bei den Rechnungen wurde das Programm MMPI von *Allinger* benutzt (QCPE-Programm Nr. 318; *N. L. Allinger* und *J. T. Sprague*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3893 (1973); *N. L. Allinger*, *J. T. Sprague* und *T. Liljefors*, ebenda **96**, 5100 (1974)).
- 6) *R. W. Hoffmann*, *H. Kurz*, *M. T. Reetz* und *R. Schüttler*, Chem. Ber. **108**, 109 (1975).
- 7) Siehe hierzu die Kurzmitteilung *D. N. Butler*, *I. Gupta*, *W. Wong Ng* und *S. C. Nyburg*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 596.
- 8) Wir danken Herrn Dr. *E. Hädicke*, BASF AG, Ludwigshafen, für die Durchführung der Messungen.
- 9) *P. Main*, MULTAN 80, University of York, York, England 1980.
- 10) *G. Sheldrick*, SHELX-76, University of Cambridge, Cambridge, England 1976.
- 11) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50975, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6/84]