

Kondensierte Ringsysteme, XVIII¹⁾Zur Synthese von Cyclobuten-Derivaten aus den entsprechenden Thiolanen – Kristall- und Molekülstruktur von 2,5-*o*-Benzeno-3,4-benzo[4.2.2]propella-3,7,9-trien

Klaus Weinges*, Wolfgang Sipos, Jürgen Klein, Jürgen Deuter und Hermann Irngartinger

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 5. August 1986

Cyclobuten-Derivate lassen sich aus den entsprechenden Thiolanen über die Chlorsulfoxide in besseren Ausbeuten herstellen als über Chlorsulfone, die bei der Ramberg-Bäcklund-Reaktion als Zwischenprodukte auftreten. Dieses wird durch die Synthese von 2,5-*o*-Benzeno-3,4-benzobicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (**6**) aus 2,5-*o*-Benzeno-3,4-benzo-8-thiabicyclo[4.3.0]non-3-en (**1**) bewiesen. Auf dem gleichen Syntheseweg konnte jetzt auch das 2,5-*o*-Benzeno-3,4-benzo[4.2.2]propella-3,7,9-trien (**8**) in besserer Ausbeute erhalten werden, dessen Röntgenstrukturanalyse beschrieben wird.

Condensed Ring Systems, XVIII¹⁾. – Synthesis of Cyclobutene Derivatives from the Corresponding Thiolanes – Crystal and Molecular Structure of 2,5-*o*-Benzeno-3,4-benzo[4.2.2]propella-3,7,9-triene

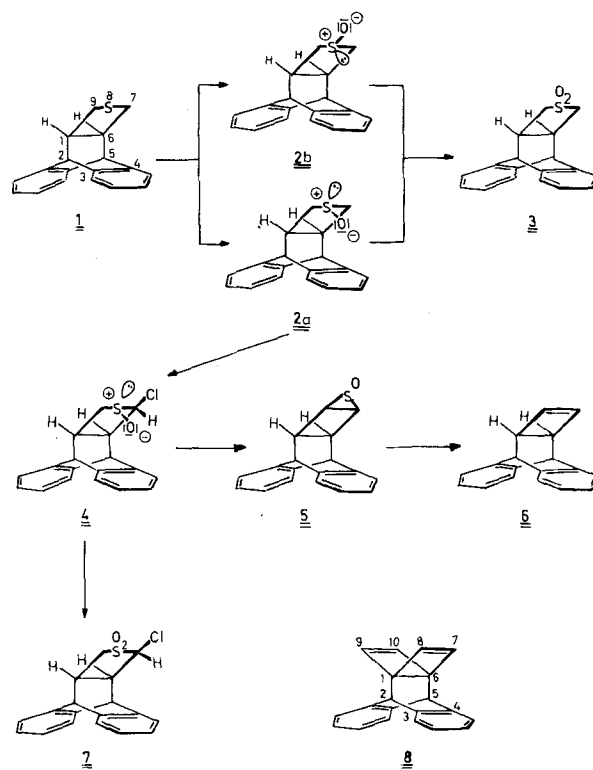
Cyclobutene derivatives are prepared from the corresponding thiolanes in better yields by using the chloro sulfoxides than the chloro sulfones, which are intermediates in the Ramberg-Bäcklund reaction. This is established by the synthesis of 2,5-*o*-benzeno-3,4-benzobicyclo[4.2.0]octa-3,7-diene (**6**) from 2,5-*o*-benzeno-3,4-benzo-8-thiabicyclo[4.3.0]non-3-ene (**1**). On the same way 2,5-*o*-benzeno-3,4-benzo[4.2.2]propella-3,7,9-triene (**8**) can now be prepared in better yields and its X-ray structure analysis is described.

Die von uns beschriebene Synthese^{1,2)} von Propellanen mit Benzol-Dewarbenzol-Struktur geht von den entsprechenden Dithiapropellanen^{3,4)} aus, die über die Dichlordisulfoxide in die 1,4-überbrückten Dewarbenzole übergeführt werden. Während die Dithiapropellane einfach und in größeren Mengen hergestellt werden können, ergaben sich in einigen Fällen Probleme bei der Herstellung der als Zwischenprodukte notwendigen Dichlordisulfoxide, da die in der ersten Reaktionsstufe auftretenden Chlorthioether gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sind und deswegen Ausbeuteinbußen verursachen. Aus diesem Grund sollte anhand der Verbindung **1** ein alternativer Reaktionsweg beschrieben werden, der bessere Ausbeuten und größere Selektivität der Chlorsulfoxide verspricht.

Wir stellten fest, daß die Ausbeuten an Chlorsulfoxiden erhöht werden können, wenn man zunächst die Sulfoxide herstellt, die sehr stabil sind und gut kristallisieren, und diese anschließend mit *N*-Chlorsuccinimid chloriert. Im Gegensatz hierzu lassen sich die Chlorsulfone, die bei der Ramberg-Bäcklund-Reaktion als Zwischenprodukte auftreten, nicht aus den Sulfonen durch Chlorierung herstellen. Diese kann man nur durch Chlorierung der Thioether mit nachfolgender Oxidation oder durch weitere Oxidation der Chlorsulfoxide erhalten.

Bei der Oxidation von **1** erhält man die zwei möglichen diastereomeren Sulfoxide **2a** und **2b** mit *endo*- und *exo*-Stellung des Sauerstoffatoms in 82% bzw. 12,5% Ausbeute. Weitere Oxidation von **2a** und **2b** führt zu dem Sulfon **3**, das auch direkt aus **1** gewonnen werden kann. Bei der Chlorierung von **2a** mit *N*-Chlorsuccinimid entsteht stereo-

selektiv nur das racemische Chlorsulfoxid **4**, bei dem das Sauerstoff- und Chloratom in *threo*-Stellung stehen. Bei der Oxidation von **4** entsteht das Chlorsulfon **7**, das aber nicht durch Chlorierung von **3** erhalten werden kann. Die Kon-



Die Konformation entlang der Brückenbindung ist ekliptisch (Torsionswinkel C2–C1–C6–C5: -1.3° , C7–C6–C1–C8: -0.8° , C9–C1–C6–C10: -0.8°).

Die Phenylringe und die beiden Cyclobuteneinheiten des Dewarbenzol-Systems sind innerhalb der Fehlergrenzen planar. Eine Abweichung der Wasserstoffatome H7, H8, H9 und H10 von den Ebenen der Vierringe in die *endo*-Richtung des Dewarbenzols ist im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht festzustellen.

Die Bindungswinkel an den Brückenköpfen C2–C1–C6 und C1–C6–C5 (110.4 bzw. 109.8°) (Tab. 2) und der nichtbindende 1–4-Abstand C2...C5 (2.636 \AA) sind klein im Vergleich zu bisher vermessenen ähnlichen Systemen^{1,2,8}.

Diese Winkelverengung dürfte für die Aufweitung des Fal tungswinkels von 113° ⁸⁾ bzw. 116° ^{1,2)} auf 117.7° verantwortlich sein, wobei eine noch größere Aufspreizung des Dewarbenzols verhindert wird durch die kurzen 1–4-Kontakte C7...C12 (2.883 \AA), C8...C11 (2.870 \AA), C3...C9 (2.901 \AA) und C4...C10 (2.921 \AA).

Tab. 2. Bindungswinkel ($^\circ$) von 8 (Standardabweichungen in Klammern)

C(2) - C(1) - C(6)	110.4(2)	C(5) - C(6) - C(7)	121.0(2)
C(2) - C(1) - C(8)	120.4(2)	C(5) - C(6) - C(10)	120.6(2)
C(2) - C(1) - C(9)	121.4(2)	C(7) - C(6) - C(10)	117.1(2)
C(6) - C(1) - C(8)	85.4(2)	C(6) - C(7) - C(8)	94.6(3)
C(6) - C(1) - C(9)	84.6(2)	C(11) - C(8) - C(7)	94.9(2)
C(8) - C(1) - C(9)	117.0(2)	C(11) - C(9) - C(10)	95.5(2)
C(1) - C(2) - C(3)	105.6(2)	C(6) - C(10) - C(9)	94.2(2)
C(1) - C(2) - C(11)	104.8(2)	C(2) - C(11) - C(12)	113.8(2)
C(3) - C(2) - C(11)	107.5(2)	C(2) - C(11) - C(16)	125.3(2)
C(2) - C(3) - C(4)	114.1(2)	C(12) - C(11) - C(16)	125.3(2)
C(2) - C(3) - C(20)	125.6(2)	C(5) - C(12) - C(11)	114.3(2)
C(4) - C(3) - C(20)	120.2(2)	C(5) - C(12) - C(13)	125.5(2)
C(3) - C(4) - C(5)	114.1(2)	C(11) - C(12) - C(13)	120.0(2)
C(3) - C(4) - C(17)	119.9(2)	C(12) - C(13) - C(14)	119.1(2)
C(5) - C(4) - C(17)	126.0(2)	C(13) - C(14) - C(15)	120.7(2)
C(4) - C(5) - C(6)	105.8(2)	C(14) - C(15) - C(16)	120.0(2)
C(4) - C(5) - C(12)	107.3(2)	C(11) - C(16) - C(15)	119.3(2)
C(6) - C(5) - C(12)	104.6(2)	C(4) - C(17) - C(18)	119.7(2)
C(1) - C(6) - C(5)	109.8(2)	C(17) - C(18) - C(19)	120.8(2)
C(1) - C(6) - C(7)	85.2(2)	C(18) - C(19) - C(20)	119.8(3)
C(1) - C(6) - C(10)	85.7(2)	C(3) - C(20) - C(19)	119.6(2)

Der Abstand von H7, H8 bzw. H9 und H10 zu den Ebenen der ihnen benachbarten Phenylringe beträgt 3.33 bzw. 3.23 \AA . Sie liegen damit im Einflußbereich des aromatischen Ringstroms, was die Verschiebung zu hohem Feld im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erklärt.

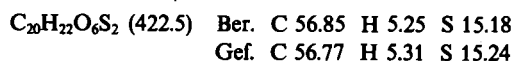
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie in großzügiger Weise gefördert. Wir danken Frau G. Rissmann und Herrn Dr. P. Kunzelmann für die NMR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. G. Hubertus für die Herstellung des Thiolans 1. Die Geräte wurden vom Land Baden-Württemberg zur Verfügung gestellt.

Experimenteller Teil

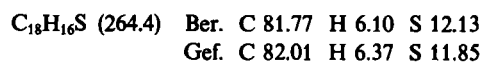
Schmelzpunkte: Bestimmung in Kapillaren, nicht korrigiert. – NMR-Spektren: Bruker WH-300, Bruker HFX-90. – IR-Spektren: Beckman Spektrophotometer IR 4240. – Säulenchromatographie: Glasdrucksäulen (Reichert Chemietechnik). Membranpumpen „Prominent“ (Chemie und Filter GmbH). – R_F -Werte: DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). Betrachtung unter UV 254 nm oder Entwicklung in einer Iodkammer.

(Z)-7,8-Bis[(methylsulfonyloxy)methyl]dibenzobicyclo[2.2.2]octadien: Zu einer Lösung von 20 g (75 mmol) (Z)-7,8-Bis(hydro-

xymethyl)dibenzobicyclo[2.2.2]octadien, das nach Walborsky⁹⁾ hergestellt wurde, in 220 ml wasserfreiem Pyridin werden innerhalb von 20 min bei ca. -35°C 32 g (250 mmol) Methansulfonsäurechlorid unter Rühren zugegeben. Es wird noch 1 h gekühlt (ca. -25°C) und über Nacht weitergerührt, wobei sich die Lösung auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend tropft man die Lösung unter intensivem Rühren in eine Mischung von 650 ml konz. Salzsäure und 1000 g Eis. Der sich abscheidende feinkristalline Niederschlag wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Farblose Kristalle aus Methanol. Ausb. 75.1 g (94.7%), Schmp. $148-149^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.53-2.64$ (m; 2H, 7-H, 8-H), 3.00 (s; 6H, CH_3), 3.75–3.96 (m; 2H, CH_2), 3.97–4.20 (m; 2H, CH_2), 4.35 (s; 2H, 1-H, 4-H), 7.14–7.19 und 7.31–7.35 (2m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 37.28$ (q; CH_3), 39.97 (d; C-7, C-8), 45.64 (d; C-1, C-4), 68.79 (t; CH_2O), 123.73, 125.53, 126.34, 126.55 (4d; tert. C-Aromaten), 139.64, 142.10 (2s; C-2, C-3, C-5, C-6).

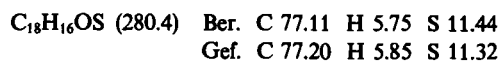


2,5-*o*-Benzeno-3,4-benzo-8-thiabicyclo[4.3.0]non-3-en (1): Zu einer Lösung von 6.2 g (47.7 mmol) Natriumsulfid (Wassergehalt 62%) in 90 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) wird unter Rühren bei 100°C innerhalb 15 min eine Lösung von 10 g (23.7 mmol) (Z)-7,8-Bis[(methylsulfonyloxy)methyl]dibenzobicyclo[2.2.2]octadien in 70 ml DMSO getropft. Man rührt 7 h bei gleichbleibender Temperatur. Nun wird die Reaktionslösung auf 500 ml Eis/Wasser gegeben und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Es wird fünfmal mit je 250 ml Wasser gewaschen. Farblose Kristalle aus Ethanol. Ausb. 3.9 g (62%), Schmp. $234.5-235^\circ\text{C}$, $R_F = 0.65$ (Toluol/Aceton 8:2). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.22-2.51$ (m; 2H, 1-H, 6-H), 2.76–2.92 (m; 4H, 7-H, 9-H), 4.09 (m; 2H, 2-H, 5-H), 7.06–7.14 und 7.23–7.26 (2m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 35.56$ (t; C-7, C-9), 48.41 (d; C-1, C-6), 50.78 (d; C-2, C-5), 123.69, 125.85, 126.03, 126.09 (4d; tert. C-Aromaten), 141.31, 144.03 (2s; quart. C-Aromaten).



8-*endo*- (2a) und 8-*exo*-2,5-*o*-Benzeno-3,4-benzo-8-thiabicyclo[4.3.0]non-3-en-8-oxid (2b): 528 mg (2.0 mmol) 1, gelöst in 20 ml Dichlormethan, werden bei -15°C mit 383 mg (2.0 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure (90%) versetzt. Man läßt über Nacht auf Raumtemp. erwärmen. Es wird mit Wasser, gesättigter Na_2CO_3 -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Man trocknet über wasserfreiem Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab. Zurück bleiben 550 mg farblose Kristalle. Man trennt die beiden isomeren Sulfoxide über eine Kieselgel-Flashsäule mit Dichlormethan/Aceton (85:15) als Elutionsmittel.

Fraktion 1: Kristalle von 2b aus Dichlormethan/Aceton (2:1). Ausb. 70 mg (12.5%), Schmp. 245°C , $R_F = 0.34$ (Dichlormethan/Aceton 8:2). – IR (KBr): $1030-1040 \text{ cm}^{-1}$ (SO). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.93-2.03$ (m; 2H, 1-H, 6-H), 2.36–2.48 (m; 2H, 7-H, 9-H), 3.44–3.50 (m; 2H, 7-H, 9-H), 4.24 (m; 2H, 2-H, 5-H), 7.05–7.35 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 37.52$ (d; C-1, C-6), 47.21 (d; C-2, C-5), 54.88 (t; C-7, C-9), 123.69, 126.18, 126.31, 126.73 (4d; tert. C-Aromaten), 139.76, 142.14 (2s; quart. C-Aromaten).



Fraktion 2: Kristalle von 2a aus Dichlormethan/Aceton (2:1). Ausb. 460 mg (82%), Subl. 205°C , $R_F = 0.23$ (Dichlormethan/Aceton 8:2). – IR (KBr): 1020 cm^{-1} (SO). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,

CDCl₃): δ = 1.76–1.86 (m; 2H, 1-H, 6-H), 3.05–3.12 (m; 2H, 7-H, 9-H), 3.36–3.47 (m; 2H, 7-H, 9-H), 4.22 (m; 2H, 2-H, 5-H), 7.09–7.21 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (75.46 MHz, CDCl₃): δ = 45.28 (d; C-1, C-6), 47.40 (d; C-2, C-5), 54.98 (t; C-7, C-9), 123.85, 126.16, 126.25, 126.49 (4d; tert. C-Aromaten), 140.36, 143.06 (2s; quart. C-Aromaten).

C₁₈H₁₆OS (280.4) Ber. C 77.11 H 5.75 S 11.44
Gef. C 76.99 H 5.69 S 11.33

2,5-o-Benzono-3,4-benzo-8-thiabiacyclo[4.3.0]non-3-en-8,8-dioxid (3): Zu einer Lösung von 2.0 g (7.5 mmol) **1** in 350 ml wasserfreiem Tetrachlormethan tropft man bei –20°C eine gekühlte 1.82 N Lösung von 20 mmol (11.0 ml) Peressigsäure. Die farblose Lösung wird unter allmählichem Erwärmen auf Raumtemp. 12 h gerührt und dann zur Entfernung der Essigsäure nacheinander mit Wasser, wäßriger Na₂CO₃, angesäuertes KI-, Na₂SO₃-Lösung und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird die Lösung i. Vak. eingedampft. Farblose Kristalle aus Isopropylalkohol. Ausb. 3.02 g (88%), Schmp. 244–245°C, R_F = 0.49 (Toluol/Aceton 8:2). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.19–2.47 (m; 2H, 1-H, 6-H), 2.61–3.19 (m; 4H, 7-H, 9-H), 4.15 (m; 2H, 2-H, 5-H), 7.11–7.38 (m; Aromaten-H). – ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): δ = 38.41 (d; C-1, C-6), 46.93 (d; C-2, C-5), 52.38 (t; C-7, C-9), 124.12, 126.60, 126.87, 127.25 (4d; tert. C-Aromaten), 139.71, 141.87 (2s; quart. C-Aromaten).

C₁₈H₁₆O₂S (296.4) Ber. C 72.94 H 5.44 S 10.82
Gef. C 72.87 H 5.66 S 10.85

(7*E*)-*threo-7-Chlor-2,5-o-benno-3,4-benzo-8-thiabiacyclo[4.3.0]non-3-en-8-oxid* (4): 280 mg (1.0 mmol) **2a** werden in 1 ml wasserfreiem Dichlormethan nacheinander mit 120 mg (1.2 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat und 135 mg (1.0 mmol) *N*-Chlorsuccinimid bei Raumtemp. versetzt. Nach 15 min ist die Reaktion beendet. Man filtriert ab und wäscht gut mit Tetrachlormethan. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, mit Tetrachlormethan aufgenommen und nochmals abfiltriert. Farblose Kristalle aus Dichlormethan/Aceton (2:1). Ausb. 305 mg (97%), Schmp. 210°C, R_F = 0.24 (Toluol/Aceton 8:2). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.90–1.99 (m; 1H, 1-H), 3.15–3.28 (m; 2H, 6-H und/oder 9-H), 3.14–3.52 (m; 1H, 6-H oder 9-H), 3.77–3.81 (m; 1H, 7-H), 4.18, 4.19 (d; 1H, 2-H), 4.43, 4.44 (d; 1H, 5-H), 7.12–7.39 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (75.46 MHz, CDCl₃): δ = 45.15 (d; C-1), 45.66 (d; C-2), 47.48 (d; C-5), 52.13 (d; C-6), 52.75 (t; C-9), 76.15 (d; C-7), 123.81, 124.26, 125.94, 126.36, 126.45, 126.90 (6d; tert. C-Aromaten), 139.96, 140.14, 141.85, 142.63 (4s; quart. C-Aromaten).

C₁₈H₁₅ClOS (314.8) Ber. C 68.67 H 4.80 Cl 11.26 S 10.18
Gef. C 68.48 H 4.88 Cl 11.08 S 10.03

(7*E*)-*7-Chlor-2,5-o-benno-3,4-benzo-8-thiabiacyclo[4.3.0]non-3-en-8,8-dioxid* (7): Zu einer Lösung von 314 mg (1.0 mmol) **4** in 50 ml Dichlormethan werden unter Rühren und Eiskühlung 173 mg (1.0 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure gegeben und unter allmählichem Erwärmen auf Raumtemp. 12 h gerührt. Zur Entfernung der *m*-Chlorperbenzoesäure wird mit wäßrigem Natriumcarbonat und mit viel Wasser gewaschen. Farblose Kristalle aus Aceton. Ausb. 281 mg (85%), Schmp. 254°C, R_F = 0.54 (Toluol/Aceton 8:2). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.36–2.44 (m; 1H, 1-H), 2.69–2.91 (m; 2H, 6-H und/oder 9-H), 3.32–3.40 (m; 1H, 6-H oder 9-H), 3.87 und 3.90 (d; 1H, 7-H), 4.23 und 4.24 (d; 1H, 2-H oder 5-H), 4.47 und 4.48 (d; 1H, 2-H oder 5-H), 7.12–7.39 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (75.46 MHz, CDCl₃): δ = 36.98 (d; C-1), 44.50 (d; C-6), 46.71 (d; C-5), 47.04 (d; C-2), 49.56 (t; C-9), 69.99 (d; C-7), 123.85, 124.30, 126.22, 126.55, 126.91, 127.39, 127.45 (7d;

tert. C-Aromaten), 139.07, 139.40, 140.48, 141.56 (4s; quart. C-Aromaten).

C₁₈H₁₅ClO₂S (330.8) Ber. C 65.35 H 4.57 Cl 10.72 S 9.69
Gef. C 65.29 H 4.49 Cl 10.93 S 9.51

2,5-o-Benzono-3,4-benzo-8-thiatriacyclo[4.3.0.0^{7,9}]non-3-en-8-oxid (5): Zu einer Lösung von 200 mg (0.64 mmol) **4** in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden unter Rühren bei –70°C in einer Portion 75 mg (0.65 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Die Reaktionslösung erwärmt sich innerhalb 1 h auf –10°C. Es werden 40 ml Wasser zugegeben und viermal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser, NaHCO₃-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Farblose Kristalle aus Isopropylalkohol. Ausb. 137 mg (81%), Schmp. 215°C, R_F = 0.35 (Toluol/Aceton 8:2). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.27 (m; 2H, 1-H, 6-H), 2.68 (m; 2H, 7-H, 9-H), 4.54 (m; 2H, 2-H, 5-H), 7.11–7.38 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): δ = 37.88 (d; C-1, C-6), 46.07 (d; C-7, C-9), 46.61 (d; C-2, C-5), 124.50, 125.04, 126.60 (3d; tert. C-Aromaten), 141.22, 141.76 (2s; quart. C-Aromaten).

C₁₈H₁₄OS (278.4) Ber. C 77.67 H 5.07 S 11.52
Gef. C 77.46 H 5.21 S 11.57

2,5-o-Benzono-3,4-benzobicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (6): Zu einer Lösung von 90 mg (0.53 mmol) **5** in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden unter Rühren bei –70°C in einer Portion 305 mg (2.65 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Die Reaktionslösung erwärmt sich innerhalb 0.5 h auf Raumtemp. und wird anschließend 0.5 h unter Rückfluß gekocht. Es wird auf Eis/Wasser gegossen und viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser, NaHCO₃-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Farblose Kristalle aus Methanol. Ausb. 62 mg (83%), Schmp. 136°C, R_F = 0.59 (Toluol/Aceton 8:2). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): AB-Signal (δ_A = 2.96, δ_B = 2.95, J = 3.5 Hz; 2H, 1-H, 6-H), 4.25 (m; 2H, 2-H, 5-H), 5.88 (s; 2H, 7-H, 8-H), 7.08–7.29 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (75.46 MHz, CDCl₃): δ = 46.69 (d; C-1, C-6), 47.81 (d; C-2, C-5), 124.32, 124.59, 125.67, 125.82 (4d; tert. C-Aromaten), 138.82 (d; C-7, C-8), 140.62, 143.11 (2s; quart. C-Aromaten).

C₁₈H₁₄ (230.3) Ber. C 93.87 H 6.13 Gef. C 93.79 H 6.20

Röntgenstrukturanalyse von **8**

Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit Z = 8 Molekülen in der Elementarzelle und den Gitterkonstanten: a = 17.708(5), b = 7.677(4), c = 20.815(4) Å, β =

Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren U_{eq} der C-Atome von **8** ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$)

Atom	x	y	z	$U_{eq} \cdot 10^3$
C(1)	0.6807(1)	-0.0859(3)	0.1208(1)	61(1)
C(2)	0.6870(1)	0.0385(3)	0.1797(1)	50(1)
C(3)	0.6216(1)	0.1700(3)	0.1575(1)	49(1)
C(4)	0.6251(1)	0.2631(3)	0.1008(1)	51(1)
C(5)	0.6941(1)	0.2164(3)	0.0730(1)	52(1)
C(6)	0.6860(1)	0.0186(4)	0.0570(1)	61(1)
C(7)	0.7579(2)	-0.0944(4)	0.0585(1)	81(2)
C(8)	0.7526(2)	-0.1835(3)	0.1114(2)	82(2)
C(9)	0.6014(2)	-0.1460(4)	0.0787(2)	84(2)
C(10)	0.6062(2)	-0.0610(4)	0.0250(1)	81(2)
C(11)	0.7636(1)	0.1344(3)	0.1858(1)	49(1)
C(12)	0.7666(1)	0.2306(3)	0.1294(1)	49(1)
C(13)	0.8334(1)	0.3198(3)	0.1272(1)	56(1)
C(14)	0.8983(1)	0.3095(4)	0.1813(1)	67(1)
C(15)	0.8959(1)	0.2105(4)	0.2358(1)	68(1)
C(16)	0.8273(1)	0.1228(3)	0.2384(1)	55(1)
C(17)	0.5683(1)	0.3847(4)	0.0748(1)	60(1)
C(18)	0.5078(2)	0.4120(4)	0.1049(1)	67(1)
C(19)	0.5038(1)	0.3205(4)	0.1607(1)	66(1)
C(20)	0.5612(1)	0.1975(3)	0.1874(1)	54(1)

104.22(2)^o, $D_{\text{ber}} = 1.23 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Das Vorliegen der zentrischen Raumgruppe $C2/c$ wurde auf statistischem Wege mit dem $N(Z)$ -Test¹⁰⁾ und der E -Statistik¹¹⁾ ermittelt und durch Verfeinerung bestätigt. Der vermessene Kristall hatte eine Größe von $0.15 \times 0.2 \times 0.7 \text{ mm}^3$. Die Intensitäten wurden auf einem automatischen ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator) gemessen. Im ω -2 θ -Abtastverfahren wurden 2745 Reflexe im Bereich $\sin \Theta / \lambda \leq 0.62 \text{ \AA}^{-1}$ erfaßt, von denen 1495 beobachtet waren ($F^2 > 3 \sigma(F^2)$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (MULTAN¹²⁾) gelöst, die Verfeinerung der 237 Variablen nach F^2 im Vollmatrixverfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome und isotropen für die H-Atome lieferte einen R -Wert von 0.045 (maximale Restelektronendichte $0.11/\text{\AA}^3$). Tab. 3 enthält die Atomkoordinaten der Schweratome. Alle Rechnungen wurden auf einem PDP11/44-Computer mit dem SDP-Programmsystem¹³⁾ durchgeführt¹⁴⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 105251-62-5 / 2a: 105251-63-6 / 2b: 105367-42-8 / 3: 105251-64-7 / 4: 105251-65-8 / 5: 105251-66-9 / 6: 5209-43-8 / 7: 105251-67-0 / 8: 72474-19-2 / (Z)-7,8-Bis[(methylsulfonyloxy)methyl]dibenzobicyclo[2.2.2]octadien: 105251-68-1 / (Z)-7,8-Bis(hydroxymethyl)dibenzobicyclo[2.2.2]octadien: 71991-70-3

¹⁾ XVII. Mitteilung: K. Weinges, J. Klein, W. Sipos, P. Günther, U. Huber-Patz, H. Rodewald, J. Deuter, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1540.

²⁾ K. Weinges, W. Kasel, U. Huber-Patz, H. Rodewald, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1868.

- ³⁾ K. Weinges, P. Günther, W. Kasel, G. Hubertus, P. Günther, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 960.
- ⁴⁾ K. Weinges, W. Kasel, J. Klein, G. Hubertus, H. Irngartinger, U. Huber-Patz, H. Rodewald, *Chem. Ber.* **117** (1984) 966.
- ⁵⁾ M. Avram, I. G. Dinulescu, C. D. Nenitzescu, *Liebigs Ann. Chem.* **691** (1966) 9.
- ⁶⁾ K. Weinges, J. Pill, K. Klessing, G. Schilling, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2969.
- ⁷⁾ ^{a)} P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, A.-D. Schlüter, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7378, dort weitere Zitate. — ^{b)} R. Biachi, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr., Sect. B* **34** (1978) 2157. — ^{c)} D. Ginsburg, *Propellanes*, S. 188, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- ⁸⁾ K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 237.
- ⁹⁾ H. M. Walborsky, *Helv. Chim. Acta* **1953**, 1251.
- ¹⁰⁾ E. R. Howells, D. C. Phillips, D. Rogers, *Acta Crystallogr.* **3** (1950) 210.
- ¹¹⁾ I. L. Karle, K. S. Dragonette, S. A. Brenner, *Acta Crystallogr.* **19** (1965) 713.
- ¹²⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson (1982), *MULTAN 11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, University of York, York, England.
- ¹³⁾ B. A. Frenz (1982), Inc., College Station, Texas, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- ¹⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52062, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[177/86]