

# Regioselektive Komplexierung von [2.2]Metacyclophanen mit Triamminetricarbonylchrom

Jürgen Schulz<sup>a</sup>, Martin Nieger<sup>b</sup> und Fritz Vögtle\*<sup>a</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn<sup>b</sup>,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 11. Juni 1991

**Key Words:** [2.2]Metacyclophanes / Chromium complexes / Chirality (helicity, planar chirality) / Clathrates / Configuration, absolute

## Regioselective Complexation of [2.2]Metacyclophanes with Triamminetricarbonylchromium

The new [2.2]phanes **12**, **13**, **15**, and **17** have been prepared. For the preparation of the known phane **16** a new route has been developed which leads to better yields and includes an interesting reduction with Raney nickel of the naphthalene ring of **15** to a tetrahydronaphthalene ring ( $\rightarrow$ **17**). The phanes react regioselectively with triamminetricarbonylchromium, which results exclusively in the complexation of the sterically less hindered benzene ring. The bis(tricarbonylchromium) complexes of **18** and **17** were available in good yields, when two equivalents of the precursor of the tricarbonylchromium group were used. **18a** was lithiated at  $-78^\circ\text{C}$ , and the lithiated com-

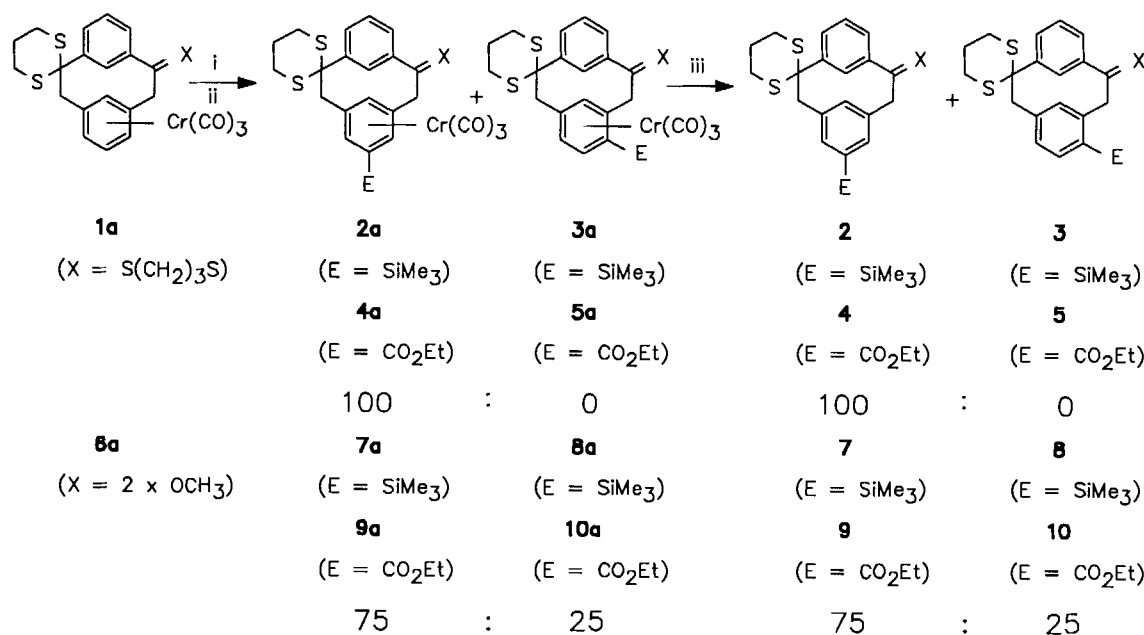
plexes were trapped with either chlorotrimethylsilane or ethyl chloroformate to yield 4- and 5-substituted products in a ratio of 4:5. Ten X-ray structures, including those of six transition metal  $\pi$  complexes, which were investigated and compared under the aspect of steric interactions between the tricarbonylchromium group and the substituent at the arene ring, are discussed. Interestingly, the tricarbonylchromium group shows no noticeable effect on the boat-like deformation of the benzene ring in [2.2]metacyclophanes. A new definition of the "angles of helicity" in helical [2.2]phanes is introduced.

Im Rahmen unserer Suche nach einem einfachen und allgemein anwendbaren Syntheseweg für neue helical-chirale carbacyclische<sup>[1]</sup> [2.2]Metacyclophane überführten wir die [2.2]Phane mit Triamminetricarbonylchrom in ihre Tricarbonylchrom-Komplexe: Durch Lithiierung mit *n*-BuLi/TMEDA und Abfangen der entstandenen ( $\eta^6$ -Aryllithium)-

tricarbonylchrom-Komplexe mit Elektrophilen konnten wir die Komplexe **1a** und **6a** regioselektiv<sup>[2]</sup> derivatisieren (siehe Schema 1).

Wir untersuchten zum einen die Regioselektivität der Derivatisierung am Grundgerüst – dem *anti*-Tricarbonyl-([2.2]metacyclophan)chrom (**18a**)<sup>[2]</sup> selbst (siehe unten,

Schema 1. Regioselektive Substitution der Komplexe **1a** und **2a**<sup>[2]</sup>: i) TMEDA/*n*BuLi/ $-78^\circ\text{C}$ ; ii) ECl/ $-78^\circ\text{C}$ ; iii) Pyridin, Rückfluß



Schema 7) – und zum anderen die Anwendungsbreite unseres Synthesewegs. Dazu komplexierten wir weitere bekannte und einige in diesem Zusammenhang von uns neu synthetisierte [2.2]Metacyclophane.

Aufgrund der guten Kristallisationseigenschaften der Phane und deren Tricarbonylchrom-Komplexe gelangen uns zahlreiche, früher vergeblich versuchte Einkristall-Züchtungen. An Hand der Röntgenstrukturdaten konnte folgenden Fragen nachgegangen werden:

a) Welchen Einfluß hat die Tricarbonylchrom-Gruppe auf die wannenförmige Deformation der Benzol-Ringe in [2.2]Metacyclophanen?

b) Welches ist die bevorzugte Konformation der Carbonyl-Liganden am Metallzentrum entsprechender [2.2]Metacyclophane und wie wird sie durch Substituenten am aromatischen Kern beeinflusst?

c) Welches Ausmaß haben sterische Wechselwirkungen zwischen Substituenten am aromatischen Kern und den H-Atomen der Ethano-Brücken zum einen und der Tricarbonylchrom-Gruppe zum anderen?

Im Zusammenhang mit dem letzten Punkt interessierte uns die Frage, ob und wie sich die räumliche Lage der beiden Benzol-Ringe zueinander verändert, wenn Substituenten große sterische Wechselwirkungen hervorrufen.

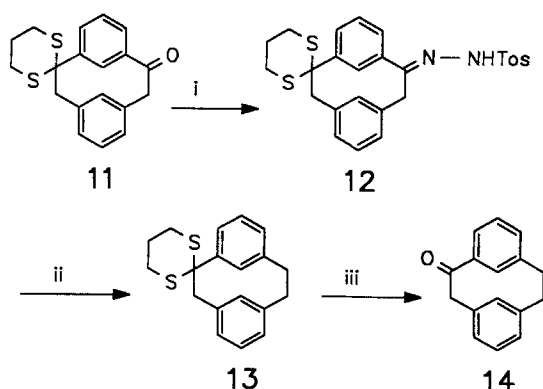
Zur besseren räumlichen Vorstellung über die Verdrillung der Benzol-Ringe und zum Vergleich der Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen schien uns eine Neudefinition der Helicitätswinkel notwendig<sup>[3]</sup>.

## Synthesen

Als Alternative zu dem von Gschwend beschriebenen Weg zur Synthese von 1-Oxo[2.2]metacyclophan (**14**)<sup>[4]</sup> überführten wir das Keton **11** in das Hydrazone **12** und reduzierten dieses mit Lithiumaluminiumhydrid zum [2.2]Phan **13**<sup>[5]</sup>. Dieses wird mit *N*-Bromsuccinimid bei tiefer Temperatur dethioetaliert und liefert 1-Oxo[2.2]metacyclophan (**14**)<sup>[5]</sup> (siehe Schema 2).

Dieser Weg erwies sich jedoch als umständlicher und liefert geringere Ausbeuten als die Literaturmethode<sup>[4]</sup>, man

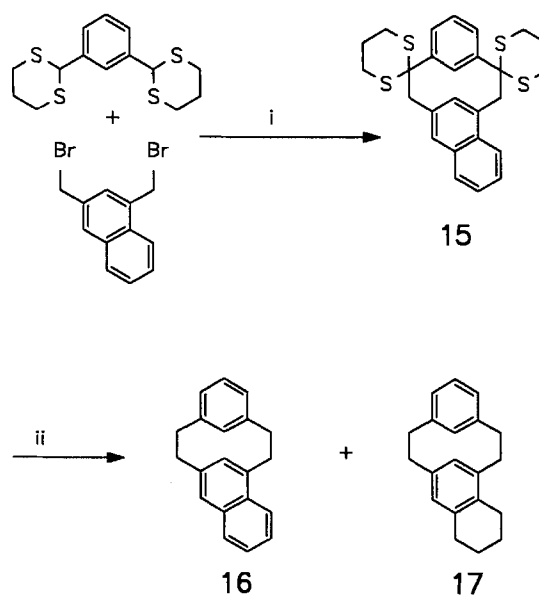
Schema 2. Alternativer Syntheseweg für 1-Oxo[2.2]metacyclophan (**14**): i)  $\text{H}_2\text{NNHTos}/\text{CHCl}_3$ , 70% ii)  $\text{LiAlH}_4$ , 25%; iii)  $\text{NBS}/\text{THF}/\text{Aceton}/\text{Wasser}$ , 70%



erhält aber mit **13** einen weiteren für Komplexierungsversuche interessanten „Liganden“.

Desweiteren verbesserten wir die Synthese für das bereits 1986 von uns dargestellte Naphthalinophan **16**<sup>[6]</sup>. Wir benutzten die Dithian-Methode<sup>[7]</sup> zur Darstellung des Phans **15** und reduzierten dieses mit Raney-Nickel zum Kohlenwasserstoff **16** (siehe Schema 3).

Schema 3. Darstellung der Kohlenwasserstoffe **16** und **17**: i)  $n\text{BuLi}/\text{THF}/-30^\circ\text{C}$ ; ii) Raney-Nickel  $\text{W}_2$ <sup>[8]</sup>



Die Reaktionsschritte sind einfach und liefern **16** in dreifach höherer Ausbeute (12.5%)<sup>[7]</sup>.

Bei der Reduktion von **15** mit Raney-Nickel  $\text{W}_2$ <sup>[8]</sup> zeigte sich, daß durch Erhöhung der Menge an eingesetzter Ni-Al-Legierung zum einen die Ausbeute an Produkt sinkt und zum zweiten der Naphthalin-Ring teilhydriert wird. Bemerkenswert ist, daß der äußere, weniger gespannte Benzol-Ring vollständig hydriert wird und so das „Tetralinophan“ **17** entsteht (siehe Schema 3 und Tab. 1).

Tab. 1. Reduktion des Naphthalinophans **15** mit Raney-Nickel  $\text{W}_2$ <sup>[8]</sup>

Menge <b>15</b>	Menge Ni-Al-Leg.	Ausbeute <b>16</b>	Ausbeute <b>17</b>
2.7 mmol	19 g	50 %	–
2.7 mmol	75 g	5 %	20 %
1.35 mmol	75 g	geringe Ausb. an <b>16</b> und <b>17</b>	

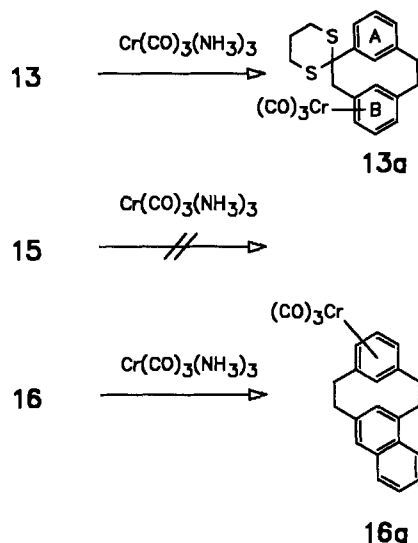
## Komplexierungen

Bei unserer Arbeit erwies sich Triamintricarbonylchrom<sup>[9]</sup> als geeigneter Überträger der Tricarbonyl-Gruppe<sup>[2]</sup>. Er ist unter milderen Bedingungen einsetzbar als Hexacarbonylchrom<sup>[10]</sup> und im Gegensatz zu Tris(propionitril)-<sup>[11]</sup> und Tripyridintricarbonylchrom<sup>[12]</sup> viel einfacher handhabbar.

Die Versuche zur Komplexierung von **13** zeigen in Übereinstimmung mit unseren bisherigen Erfahrungen<sup>[2]</sup>, daß der

sterisch leichter zugängliche Benzol-Ring B komplexiert wird (siehe Schema 4).

Schema 4. Regioselektive Komplexierung von **13** und **16** mit Triammintricarbonylchrom in THF

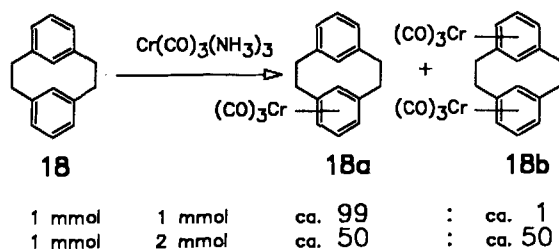


Die Phane **11** und **14** mit  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen in den Ethano-Brücken ließen sich bisher noch nicht umsetzen. Das Naphthalinocyclophan **15** läßt sich unter unseren Bedingungen ebenfalls nicht komplexieren, da der Benzol-Ring sterisch abgeschirmt ist und der Naphthalin-Ring als Ligand der Tricarbonylchrom-Gruppe in Gegenwart von Solventen mit starken Donoreigenschaften wie THF zu labil ist<sup>[13]</sup> (siehe Schema 4).

Reduziert man die 1,3-Dithian-Gruppen zu Methylengruppen, so erhält man **16**, das unter unseren Reaktionsbedingungen ausschließlich am Benzol-Ring komplexiert wird; es entsteht regioselektiv der Komplex **16a** (siehe Schema 4).

Da in den Phanen **17** und **18** beide Benzol-Ringe sterisch gleich gut zugänglich sind, sollten von ihnen Bis(tricarbonylchrom)-Komplexe in akzeptablen Ausbeuten darstellbar sein. Zwischen den beiden „Benzol-Decks“ besteht keine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung<sup>[14]</sup> die eine Zweitkomplexierung benachteiligen würde, da die erste Tricarbonylchrom-Gruppe aus dem zweiten Benzol-Ring Elektronendichte abziehen würde. Wir setzten [2.2]Metacyclophan (**18**) mit einem und mit zwei Äquivalenten Triammintricarbonylchrom um. Den Bis(tri-

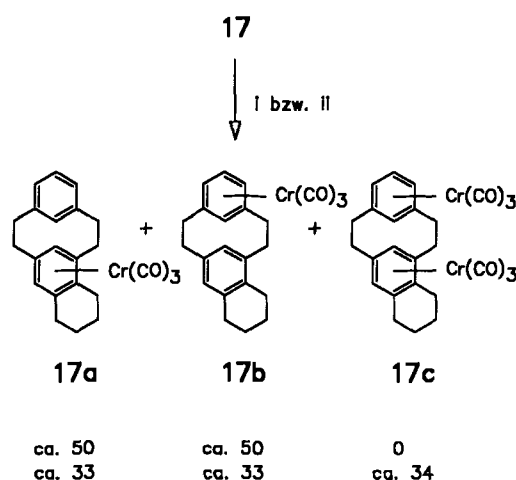
Schema 5. Komplexierung von [2.2]Metacyclophan (**18**) mit Triammintricarbonylchrom in THF



carbonylchrom)-Komplex **18b** erhielten wir in gegenüber früher<sup>[13]</sup> wesentlich höherer Ausbeute (siehe Schema 5 und Exp. Teil).

Beim „Tetralinophan“ **17** ist keine Differenzierung mehr zwischen den beiden Benzol-Ringen zu erkennen (der Tetrahydronaphthalin-Benzol-Ring ist zwar etwas elektronenreicher, dafür aber auch sterisch etwas stärker gehindert), so daß die Komplexe **17a** und **17b** im Verhältnis 1:1 entstehen (siehe Schema 6 und Exp. Teil). Sie ließen sich säulenchromatographisch nicht trennen; ihr Mengenverhältnis wurde deshalb an Hand der Integrationsverhältnisse von charakteristischen Signalen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ermittelt.

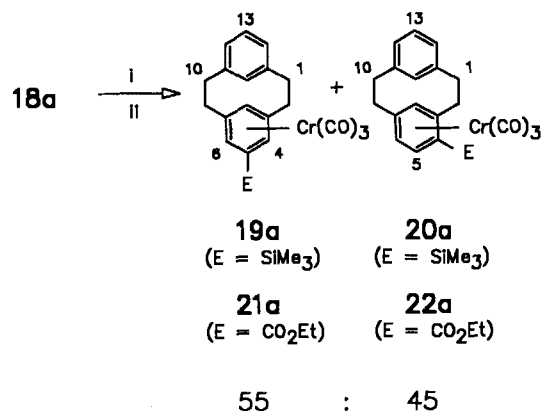
Schema 6. Komplexierung des „Tetrahydronaphthalinophans“ (**17**) mit Triammintricarbonylchrom in THF; i) 1 mmol  $Cr(CO)_3(NH_3)_3$  und 1 mmol **17**; ii) 2 mmol  $Cr(CO)_3(NH_3)_3$  und 1 mmol **17**



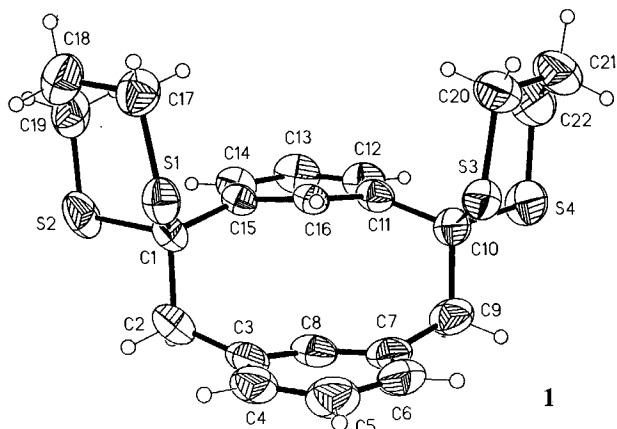
Durch Einsatz eines zweiten Äquivalents Triammintricarbonylchrom konnten wir auch hier den Bis(tricarbonylchrom)-Komplex **17c** in akzeptablen Ausbeuten erhalten (siehe Schema 6).

Zur Derivatisierung von **18** versetzten wir *anti*-Tricarbonyl([2.2]metacyclophan)chrom (**18a**) bei  $-78^\circ C$  zunächst mit TMEDA, dann mit *n*-BuLi und behandelten die lithiierten Komplexe mit Chlortrimethylsilan bzw.

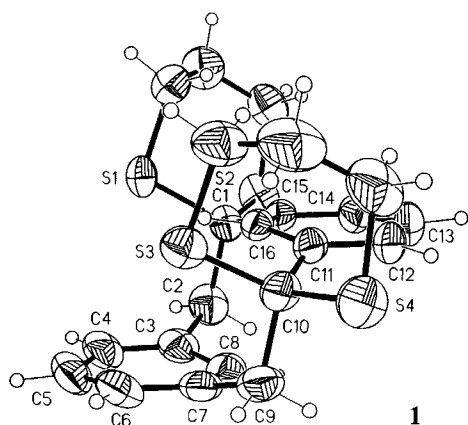
Schema 7. Derivatisierung des *anti*-Tricarbonylchrom-Komplexes **18a**: i) TMEDA/*n*-BuLi/ $-78^\circ C$ ; ii)  $EtCl$ / $-78^\circ C$



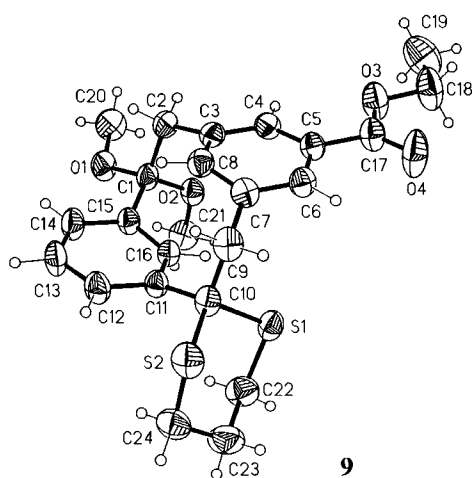
Chlorameisensäure-ethylester (siehe Schema 7). Die Selektivität für die Lithiierung der 5-Position, wie bei den Komplexen **1a** und **6a**<sup>[2]</sup>, zeigte sich hier nicht, da durch das Fehlen von großen Substituenten in den Ethano-Brücken die Ringpositionen 4 und 6 nun sterisch leichter zugänglich sind. 5- und 4-Substitution treten in nahezu gleichen Anteilen auf (siehe Schema 7).



1



1



9

Abb. 1. Molekülstrukturen von **1** und **9** im Kristall

## Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen

Die in unserer ersten Mitteilung<sup>[2]</sup> über Carbonylchrom-Komplexe von [2.2]Phanen beschriebene regioselektive Lithiierung von Tricarbonyl([2.2]metacyclophan)chrom-Komplexen können wir inzwischen durch Röntgenstrukturuntersuchungen an einigen der dargestellten Phane belegen. Die Strukturen von **1**, **8** und **9** bestätigen eindrucksvoll die größere räumliche Ausdehnung der 1,3-Dithian-Gruppen im Vergleich zur Dimethylketal-Gruppe (siehe Abb. 1 und 6) und führen damit zu einer stärkeren Abschirmung der entsprechenden Seiten des [2.2]Phans.

Die Strukturen von **8** und **10a** zeigen den Substituenten auf derjenigen Seite des Phans, an der sich die Dimethylketal-Gruppe befindet (siehe Abb. 5 und 6); die Isomere mit dem Substituenten an C-6 konnten bei unseren Umsetzungen nicht nachgewiesen werden<sup>[2]</sup>.

Im Vordergrund stand hier die Frage, ob die Tricarbonylchrom-Gruppe den komplexierten, wannenförmig deformierten Benzol-Ring wie vermutet einebnen<sup>[15a]</sup> oder nicht. Von de Meijere et al. war durch Röntgenstrukturstudien an [2.2]Paracyclophanen und deren Tricarbonylchrom-Komplexen eine Ablachung des komplexierten Benzol-Rings gefunden worden<sup>[16]</sup>.

Für die Diskussion der Strukturen der [2.2]Metacyclophan-Komplexe definierten wir die Flächen, die von C-3, C-4, C-6 und C-7 bzw. C-11, C-12, C-14 und C-15 aufgespannt werden, als Bezugsebenen der Benzol-Ringe B bzw. A (vgl. auch Schema 4 und Abb. 2). Die Werte derjenigen Atome, die unterhalb ihrer Bezugsebene stehen (C-8 und C-5 bzw. C-1 und C-10), erhalten ein negatives Vorzeichen und diejenigen Atome, die oberhalb stehen (C-2 und C-9 bzw. C-13 und C-16), ein positives (siehe Abb. 2 und Tab. 2–4). Die diese Bezugsebenen bildenden C-Atome bilden im Bereich sehr kleiner Fehler ( $\sigma$  in Tab. 2–4) Rechtecke, so daß unsere Definition sinnvoll erscheint.

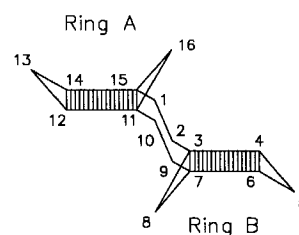


Abb. 2. Zur wannenförmigen Deformation der Benzol-Ringe in [2.2]Metacyclophanen

Vergleicht man nun die Strukturdaten der Verbindungen **18**<sup>[17a,b]</sup> mit **18a**, **1** mit **1a** sowie **2** mit **2a**, so fällt auf, daß die Abwinkelung der inneren Atome C-8 und C-16 und die der äußeren Atome C-5 und C-13 im Komplex und im Chrom-freien Liganden nahezu identisch sind; die Abwinkelung<sup>[2]</sup> von C-8 ist in **1a** (11.6°) sogar größer als in **1** (9.5°) (siehe Tab. 2). Die in **18a** etwas geringere Abwinkelung von C-13 im Vergleich zu **18** ist schwierig zu deuten, zumal sie den unkomplexierten Benzol-Ring A betrifft. Augenfällig ist jedoch die Stellung von C-5 und noch eindrucksvoller die

der Trimethylsilyl-Gruppe in **2** und **2a**: Während das Si-Atom in **2** auf das „offene“ Ende der Benzol-Wanne zeigt

Tab. 2. Vergleich der Röntgenstrukturdaten der Chrom-freien Phane **1** und **18** mit ihren Tricarbylchrom-Komplexen **1a** und **18a**; Abstände [pm], darunter Winkel [°] (Definition im Text und Lit.<sup>[2]</sup>); Nr.: Phan-Nummer; A: Abstände

A \ Nr.	18	18a	1	1a	
C8 - C16	263	262	262	259	
C8	-11.2 (9.5)	-12.0 (10.2)	-11.2 (9.5)	-10.9 (9.4)	-14.1 (11.6)
C16	+11.2 (9.5)	+11.3 (9.6)	+10.5 (8.8)	+11.2 (9.5)	+10.9 (9.3)
C5	- 5.0 (4.1)	- 4.3 (3.5)	- 5.0 (4.2)	- 5.0 (4.3)	- 4.3 (3.4)
C13	- 5.0 (4.1)	+ 2.6 (2.2)	+ 5.4 (4.6)	+ 5.2 (4.5)	+ 4.6 (3.8)
C1	-42.1	-43.5	-39.8	-39.2	-41.3
C10	-42.1	-43.5	(-44.3)	-40.1	-41.3
C2	+42.1	+37.0	+42.2	+40.4	+33.6
C9	+42.1	+37.0	+36.7	+40.3	+33.6
X	42.1	40.25	40.8	40.0	37.45
C1 - C2	156.8	156.1	156.8	157.3	156.7
C9 - C10	156.8	156.1	157.2	157.5	156.7
Cr - Ebene	-	-177.7	-	-	-177.4
Y	-	223.8	-	-	223.8
$\sigma_A$	-	0.0	0.2	0.2	0.0
$\sigma_B$	-	0.0	0.8	0.3	0.0

Tab. 3. Vergleich der Röntgenstrukturdaten der silylierten Komplexe **2a**, **19a** und **20a** und der Chrom-freien Silicium-Verbindungen **2** und **8**; Abstände [pm], darunter Winkel [°] (Definition im Text und Lit.<sup>[2]</sup>); Nr.: Phan-Nummer; A: Abstände

A \ Nr.	2	2a <sup>2)</sup>	19a	20a	8	
C8 - C16	262	263	264	263	259	261
C8	-12.5 (10.6)	-12.3 (10.1)	-13.3 (11.0)	-12.0 (10.1)	-11.4 (9.6)	-13.5 (11.6)
C16	+10.4 (8.8)	+ 9.9 (8.4)	+10.8 (9.1)	+12.2 (10.2)	+12.3 (10.5)	+ 9.1 (7.6)
C5	- 5.7 (4.5)	- 2.1 (1.7)	- 1.6 (1.3)	- 2.3 (1.8)	- 5.1 (5.2)	- 6.2 (5.9)
C13	+ 5.1 (4.3)	+ 5.3 (4.5)	+ 4.3 (3.7)	+ 5.3 (4.5)	+ 4.8 (4.0)	+ 5.4 (4.5)
C1	-38.4	-41.6	-41.8	-42.3	-46.2	-44.4
C10	-43.7	-40.8	-39.7	-42.7	-43.8	-42.7
C2	+36.7	+37.1	+35.9	+38.3	+29.9	+42.1
C9	+40.3	+41.5	+42.7	+40.7	+30.8	+28.2
X	39.8	40.2	40.0	41.0	37.7	+39.3
Si	-15.4 (3.4)	+20.0 (4.4)	+17.1 (3.7)	+ 8.4 (1.9)	- 1.7 -	-11.4 -
C1 - C2	157.7	158.2	157.9	155.2	156.6	155.8
C9 - C10	157.5	158.7	157.8	155.4	156.4	156.5
Cr - Ebene	-	-176.5	-176.9	-176.5	-175.9	-
Y	-	224.4	224.6	223.8	223.1	-
$\sigma_A$	0.5	0.2	0.4	0.1	0.3	1.7
$\sigma_B$	0.6	0.2	0.6	0.1	0.3	0.2

(-15.4 pm), wird sie von der voluminösen Tricarbylchrom-Gruppe in **2a** auf die andere Seite des Benzol-Rings gedrängt (+20.0 pm; siehe Abb. 6 und Tab. 3) und „zieht“ das Atom C-5 mit (-5.7 pm in **2** und -2.1 pm in **2a**); hierdurch geht die Benzol-Wanne in eine eher als Benzol-Halbsessel zu bezeichnende Konformation über.

Die wannenförmige Deformation der Benzol-Ringe in [2.2]Paracyclophanen ist hauptsächlich auf die sich abstoßenden  $\pi$ -Sphären der beiden Benzol-Ringe zurückzuführen. Ein elektronenziehender Substituent wie die Tricarbylchrom-Gruppe verringert diese Wechselwirkung und ebnet den komplexierten Benzol-Ring ein<sup>[16]</sup>.

In [2.2]Metacyclophanen rührt die Deformation jedoch von den sich nahe kommenden inneren C-Atomen C-8 und C-16 her. Das Gerüst reagiert mit einer Abwinkelung der vier Brücken-C-Atome von den Benzol-Ringebenen (siehe Abb. 2 und Tab. 2-4), einer Aufweitung der Bindungen zwischen C-1 und C-2 bzw. C-9 und C-10 und der Abwinkelung von C-8 und C-16. Eine Einebnung des komplexierten Benzol-Rings **B** brächte C-8 näher an C-16; dieses müßte dem zunehmendem sterischen Druck durch eine noch stärkere Abwinkelung nachgeben. Die Abwinkelung dieser inneren C-Atome von der Benzol-Ringebene scheint jedoch mit 11.6° von C-8 in **1a** einen Grenzwert (Maximum) erreicht zu haben (siehe Tab. 2-4), der recht allgemein von carbacyclischen [2.2]Metacyclophanen eingehalten wird; der intraannulare Abstand C-8-C-16 differiert nur gering.

Tab. 4. Vergleich der Röntgenstrukturdaten der Ethylester **9**, **10a** und **22a**; Abstände [pm], darunter Winkel [°] (Definition im Text und Lit.<sup>[2]</sup>); Nr.: Phan-Nummer; A: Abstände

A \ Nr.	22a	10a	9
C8 - C16	259	258	260
C8	-10.0 (8.7)	-12.4 (10.5)	-13.4 (11.3)
C16	+13.5 (11.5)	+10.5 (8.9)	+10.0 (8.4)
C5	- 6.2 (5.4)	- 2.5 (3.1)	- 7.2 (6.0)
C13	+ 5.8 (4.9)	+ 4.8 (4.2)	+ 5.1 (4.3)
C1	-41.2	-46.0	-39.7
C10	-41.8	-39.9	-43.9
C2	+29.7	+38.4	+34.3
C9	+39.6	+25.4	+37.2
X	38.1	38.95	38.7
Ester-CO	- 8.3	-11.2	-15.1 (4.2)
C1 - C2	156.5	156.1	155.9
C9 - C10	156.5	156.8	157.0
Cr - Ebene	-175.9	-175.4	-
Y	223.2	222.8	-
$\sigma_A$	0.0	0.5	0.4
$\sigma_B$	0.7	2.0	0.1

Es fällt weiterhin auf, daß die Brücken-C-Atome C-2 und C-9 in **18a** im Vergleich zu **18** merklich zur Benzol-Ringebene B gezogen werden, während die Abwinkelung von C-1 und C-10 im Komplex **18a** leicht erhöht wird (siehe Tab. 2).

Vergleiche der Phane **8**, **9**, **10a**, **19a**, **20a** und **22a**, die auf eine Einebnung der Brücken-Atome schließen lassen, sind nur schwer möglich, da die beiden Molekülhälften unterschiedliche geometrische Abmessungen aufweisen.

Die achirale Verbindung **2** kristallisiert in einer chiralen Raumgruppe, deren absolute Struktur wir bestimmen konnten (siehe Exp. Teil).

Der Tricarbonylchrom-Komplex **2a** weist in seiner Elementarzelle zwei voneinander unabhängige Moleküle mit geringfügig voneinander abweichenden Bindungsparametern auf<sup>[2]</sup>.

Der Tricarbonylchrom-Komplex **1a** kristallisiert als Chloroform-Clathrat. Das Chloroform-Molekül liegt in *syn*-Position über dem komplexierten Benzol-Ring, wobei das Wasserstoff-Atom des Chloroforms auf das innere aromatische 16-H zeigt (siehe Abb. 3).

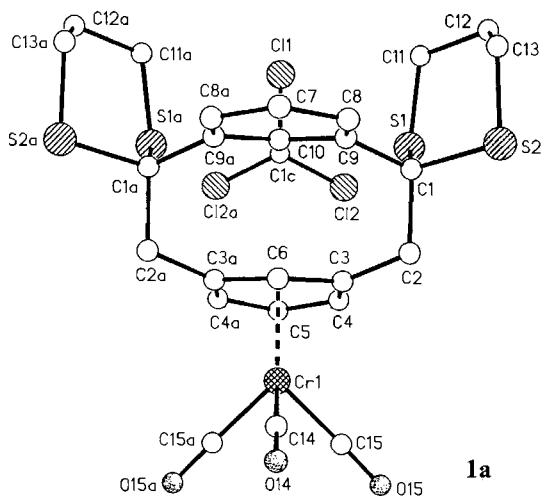


Abb. 3. Molekülstruktur des als Chloroform-Clathrat auskristallisierten Komplexes **1a** im Kristall

Substituenten an den aromatischen Kernen, besonders in 4-Position, üben auf das Metacyclophan-Gerüst einen sterischen Druck aus. Die aromatischen Wasserstoff-Atome 4-H bzw. 6-H stehen nahezu synperiplanar zu den äquatorialen Brücken-H-Atomen 2-H bzw. 9-H<sup>[8]</sup>. Substituenten in 4-Position weichen durch Abwinkelung auf die offene Seite der Benzol-Wanne aus, wie die Strukturen von **8**, **20a**, **22a** und **10a** zeigen (siehe Tab. 3 und 4). Der Einfluß von Substituenten auf die Geometrie der Phane zeigt sich besonders in den Positionen der Brücken-C-Atome: Innerhalb eines Phans kann die „out-of-plane“-Deformation der Brücken-C-Atome stark differieren, z.B. +25.4 pm von C-9 und -46.0 pm von C-1 im Komplex **10a** (siehe Tab. 4). Betrachtet man jedoch die mittlere Abweichung  $X$  der Brücken-C-Atome von ihrer Benzol-Ringebene, so stellt man fest, daß die Schwankungsbreite mit  $40 \pm 2$  pm vergleichsweise klein ist (siehe Tab. 2–4).

Aufgrund der Deformation der Benzol-Ringe variieren die Abstände des Chrom-Atoms zu den Ring-C-Atomen stark: Während dieser Abstand des Chrom-Atoms in Benzoltricarbonylchrom 223 pm beträgt<sup>[19]</sup>, ist er im Komplex **10a** 216.8 pm zu C-8 und 230.2 pm zu C-3 (siehe Tab. 4). Der

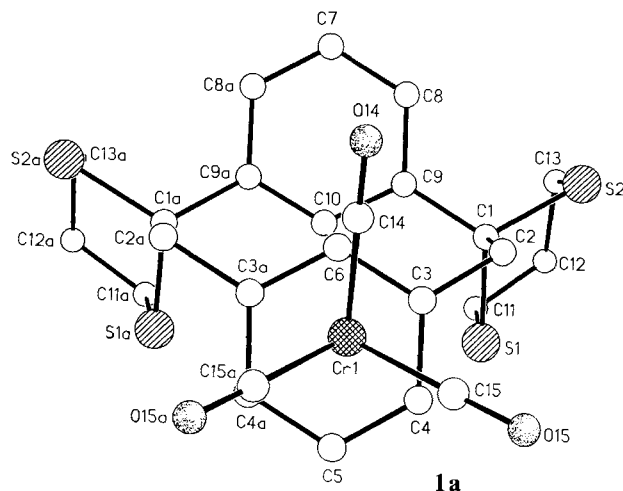
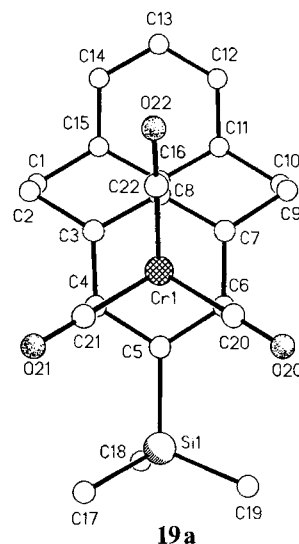
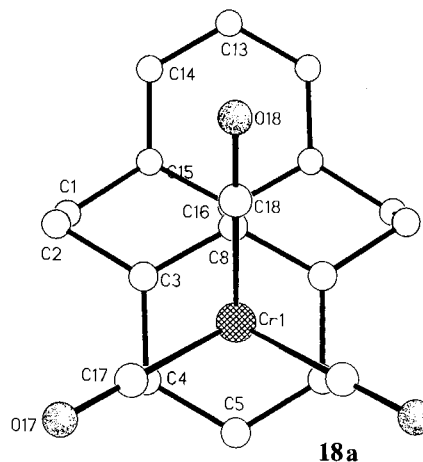


Abb. 4. Zur Konformation der Tricarbonylchrom-Gruppe in den Komplexen **1a**, **18a**, und **19a**

mittlere Abstand  $Y$  entspricht jedoch mit 222.8 pm dem im Benzoltricarbylchrom<sup>[19]</sup> (siehe Tab. 2–4).

Zahlreiche NMR-Untersuchungen über die bevorzugte Konformation der Tricarbylchrom-Gruppe in gespannten Metacyclophanen zeigen, daß die Carbonyl-Gruppen

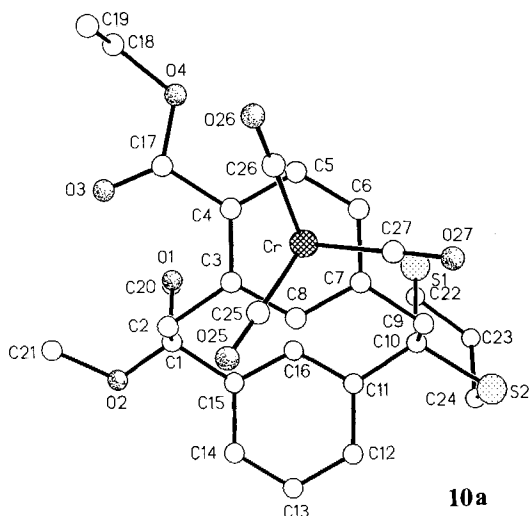
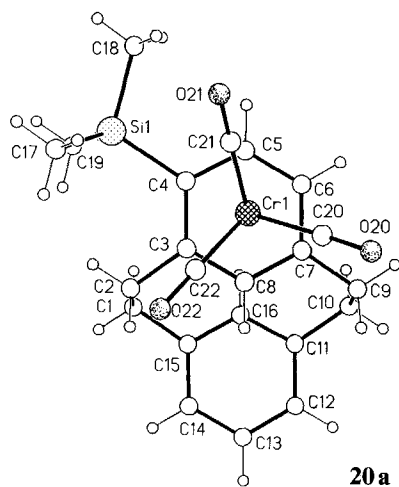
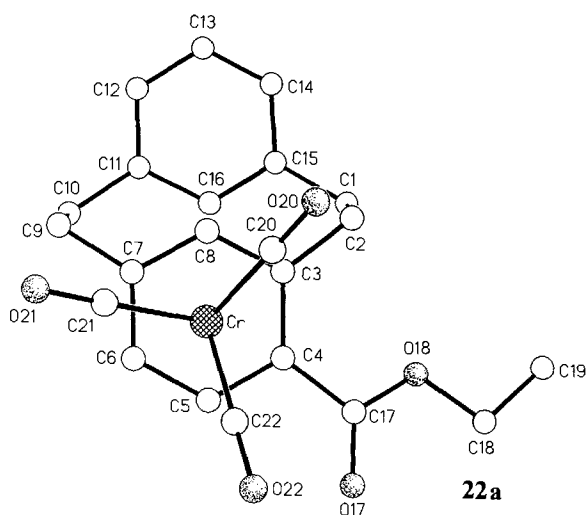


Abb. 5. Zur Konformation der Tricarbylchrom-Gruppe in den Komplexen **10a**, **20a** und **22a**

bevorzugt ekliptisch zu den Brückenkopf-C-Atomen C-3, C-5 und C-7 stehen<sup>[5a,b]</sup>.

Wir finden, daß zumindest im Festkörper in **1a** und **18a** die zu den Ringatomen C-4, C-6 und C-8 ekliptische Konformation begünstigt ist (siehe Abb. 4 und 5). Die sterisch anspruchsvollen Trimethylsilyl-Gruppen an C-5 in den Komplexen **2a**<sup>[2]</sup> und **19a** begünstigen diese Konformation zusätzlich (siehe Abb. 4).

Anders ist es bei Substitution in 4-Stellung, wie in **10a**, **20a** und **22a**. Dort würde eine der drei Carbonyl-Gruppen der Tricarbylchrom-Gruppe ekliptisch zum Substituenten stehen.

Aufgrund der sterisch abstoßenden Wechselwirkung der Substituenten an C-4 mit dem äquatorialen H-Atom an C-2<sup>[18]</sup> wird der Substituent unter die Benzol-Ringebene gedrückt (s. o.). Dies hätte eine Annäherung an eine der Carbonylchrom-Gruppen zur Folge, was die sterischen Wechselwirkungen verstärken würde. Die Tricarbylchrom-Gruppe weicht durch Drehung um ca. 60° in eine Konformation aus, bei der die drei Carbonylchrom-Gruppen fast ekliptisch zu C-3, C-5 und C-7 stehen (siehe Abb. 5). Das Chrom-Atom steht in allen Komplexen fast zentral über dem Aromaten.

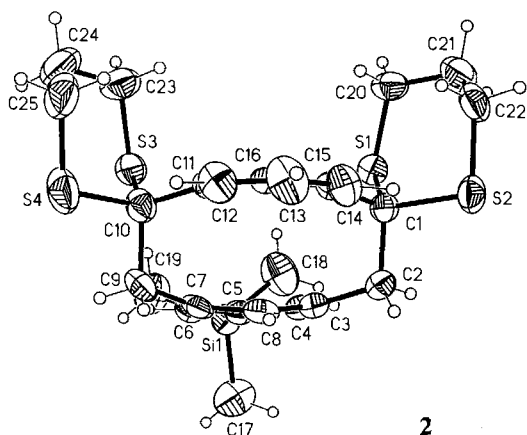
Die sterisch abstoßende Wechselwirkung zwischen Substituent und Tricarbylchrom-Gruppe zeigte sich bereits beim Vergleich der Verbindungen **2** und **2a** (s. o.). Im entschwefelten Komplex **19a** nimmt die Trimethylsilyl-Gruppe eine analoge Stellung ein (+8.4 pm) wie in **2a** (+20.0 pm)<sup>[2]</sup> (siehe Tab. 3): entsprechend zeigt die Ester-Gruppe in **9** (−15.1 pm) und die Trimethylsilyl-Gruppe in **2** (−15.4 pm) in den Chrom-freien Phanen auf das offene Ende der Benzol-Wanne (siehe Tab. 3 und 4).

Die Trimethylsilyl-Gruppe liegt in den Chrom-freien Phanen **2** und in **8** (siehe Schema 1) mit −11.4 pm deutlich unterhalb der Benzol-Ringebene. Im Komplex **20a** dagegen kann sie mit nur −1.7 pm als in der Benzol-Ringebene liegend betrachtet werden (siehe Tab. 3 und Abb. 6).

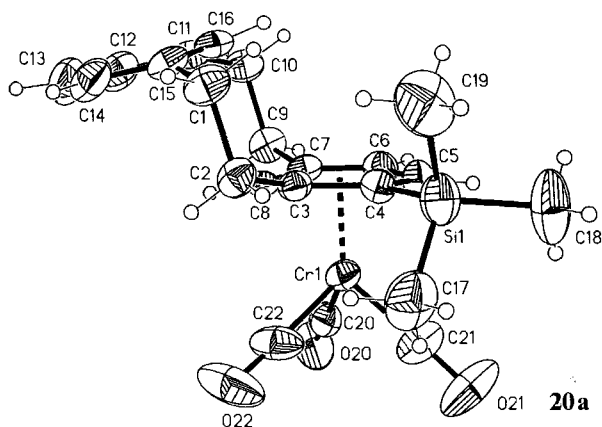
Die sterische Wechselwirkung der Tricarbylchrom-Gruppe zu den weniger voluminösen Ethylester-Gruppen ist deutlich geringer. Dies zeigt sich in der stärkeren Abwinkelung des Estercarbonyl-C-Atoms in **22a** mit −8.3 pm gegenüber nur −1.7 pm des Si-Atoms im Komplex **20a** (siehe Tab. 3 und 4). Bei obiger Erörterung ist allerdings ein eventueller Einfluß der Kristallgitteranordnung auf Konformationen nicht berücksichtigt.

Neben den oben diskutierten Winkeldeformationen in den Benzol-Ringen und den Ethano-Brücken interessierte uns nun noch die räumliche Lage der Benzol-Ringe zueinander. Hier sind hauptsächlich vier Winkel wichtig: die „Helicitätswinkel“. Die von uns früher vorgeschlagenen Helicitätswinkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ <sup>[3]</sup> erweisen sich in diesem Zusammenhang als verbesserungswürdig, da als Berechnungsgrundlage Raumwinkel definiert wurden, in den Zeichnungen jedoch Projektionen auf die Ebene zum Ausdruck kommen.

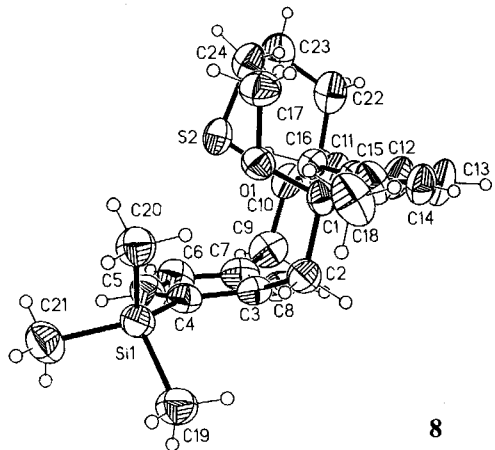
Am Beispiel des Komplexes **18a** sei das Problem kurz erläutert: **18a** besitzt eine kristallographische Spiegelebene. Daher muß die „horizontale Verdrehung“ ( $\alpha$ , siehe Abb. 7) und die „Verdrillung“ der Benzol-Ringebenen gegeneinander



2



20a



8

Abb. 6. Molekülstrukturen des chiral kristallisierten Chrom-freien Phans **2**, von **8** und des Komplexes **20a** im Kristall

der ( $\beta$ , siehe Abb. 8) den Wert Null haben. Die Berechnung jedoch ergibt einen Wert von  $\alpha = 7.0^\circ$  (identisch mit  $\delta$ ) und einen Wert von  $\beta = 0^\circ$ . Da Raumwinkel berechnet wurden und da aufgrund der in **18a** vorhandenen Spiegelebene die Winkelanteile von zwei Raumrichtungen gleich Null sind, ist nur noch die Abwinkelung der Benzol-Ringe in dieser Spiegelebene möglich (horizontale „Verkipfung“, siehe Abb. 10). Mit dem alten Winkel  $\alpha$  wurde also nicht nur die „horizontale Verdrehung“ ausgedrückt<sup>[3]</sup>, sondern auch die „horizontale Verkipfung“.

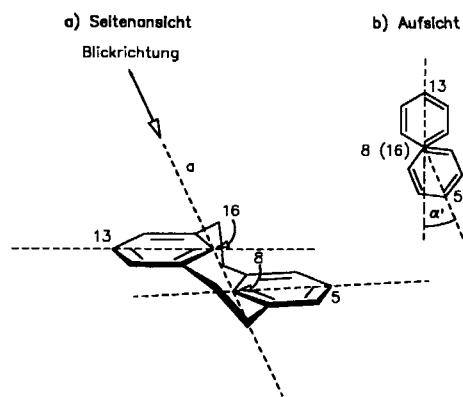


Abb. 7. Zur Definition des neuen Helicitätswinkels  $\alpha'$

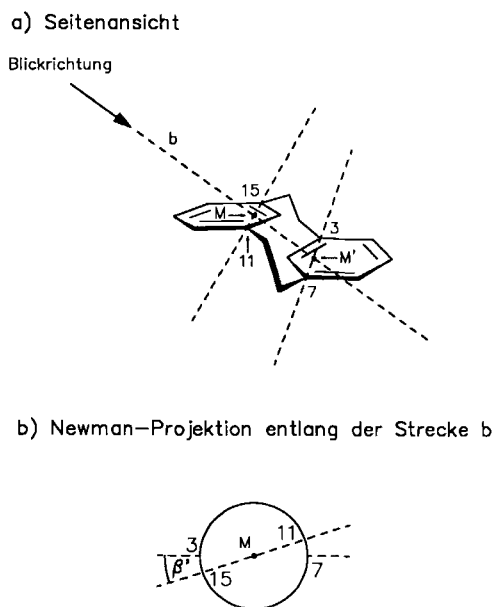


Abb. 8. Zur Definition des neuen Helicitätswinkels  $\beta'$

Wir definieren daher hier die „Helicitätswinkel“ neu und eindeutig und versehen sie zur Unterscheidung mit einem Strich:  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$ .

Der neue Winkel  $\alpha'$  soll die „horizontale Verdrehung“ der Benzol-Ringe zueinander ausdrücken: Wir definieren hierzu die Achsen, die durch die Ringatome 8 und 5 bzw. 16 und 13 gehen und führen eine Newman-Projektion entlang der Achse *a* aus (siehe Abb. 7);  $\alpha'$  ist dann der Winkel zwischen den beiden Projektionen.

Der neue Winkel  $\beta'$  soll die „Verdrillung“ der Benzol-Ringebenen gegeneinander zum Ausdruck bringen. Hierzu mittelt man die Verbindungslinie der Atome 3 und 7, bzw. 11 und 15, verbindet die beiden Mittelpunkte (*M* und *M'*) miteinander und führt eine Newman-Projektion entlang der Verbindungslinie *b* durch (siehe Abb. 8);  $\beta'$  ist der Winkel zwischen den beiden Projektionsgeraden.

Die Definition des alten Winkels  $\gamma$  braucht nur geringfügig geändert zu werden. Man mittelt die Bindung der Brückenatome 1 und 2 (*M*), bzw. 9 und 10 (*M'*) und führt entlang der Verbindungslinie *c* eine Newman-Projektion aus



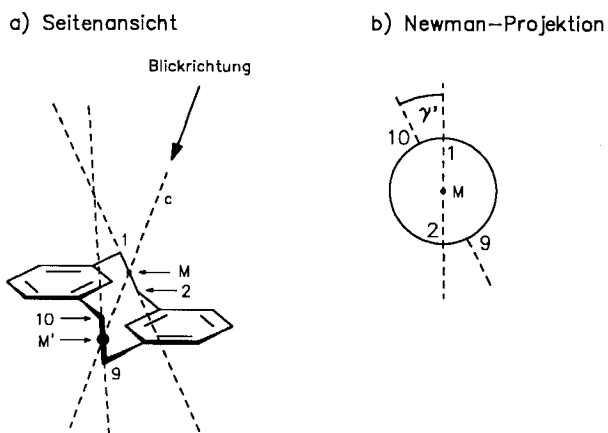


Abb. 9. Zur Definition des neuen Helicitätswinkels  $\gamma'$

(siehe Abb. 9);  $\gamma'$  ist der Winkel zwischen den beiden Projektionsgeraden.

Die Definition des Helicitätswinkels  $\delta$  wurde nicht geändert. Er ist definiert als Winkel zwischen den Ebenennormalen der beiden Benzol-Ringe (siehe Abb. 10).  $\delta$  enthält auch den Anteil der „horizontalen Verdrehung“ (ausgedrückt durch  $\alpha'$ ) und der „Verdrillung“ der Benzol-Ringebenen gegeneinander (ausgedrückt durch  $\beta'$ ). Die neuen Berechnungen zeigen, daß  $\alpha'$  und  $\beta'$  klein sind im Vergleich zu  $\delta$  (siehe Tab. 5); in der alten Berechnung kam dies nicht zum Ausdruck,  $\alpha$  war von der gleichen Größenordnung wie  $\delta$  (s. o.). Wenn die Größe von  $\alpha'$  und  $\beta'$  gegen Null geht, wird  $\delta$  auf die „horizontale Verkippung“ der beiden Benzol-Ringe reduziert, die nicht zur Helicität des Moleküls beiträgt (siehe idealisierte Darstellung in Abb. 10b und 20a in Abb. 6).

Im NMR-Spektrum hat die „horizontale Verkippung“ die Konsequenz, daß die inneren H-Atome 8-H und 16-H in bzw. aus dem Anisotropiekegel des jeweils gegenüberliegenden

den Benzol-Rings gedreht werden und somit Hoch- bzw. Tieffeldverschiebungen erfahren<sup>[18]</sup>.

Durch die neue Definition der „Helicitätswinkel“ kommen die möglichen Orientierungen der Benzol-Ringe zueinander sowohl in den Berechnungen als auch in den Zeichnungen klar zum Ausdruck. Die neuen Winkel  $\alpha'$ ,  $\beta'$  und  $\gamma'$  beschreiben die „Schraubenform“ der [2.2]Metacyclophane, während der Winkel  $\delta$  Anteile aller möglichen Orientierungen der Benzol-Ringe enthält. Die „horizontale Verkippung“ (s. o. und Abb. 10b) tritt dabei als einzige in nennenswertem Umfang auf ( $\alpha'$ ,  $\beta'$  und  $\gamma'$  sind klein; siehe Tab. 5), sie trägt jedoch nicht zur „Helicität“ bei. Konsequenterweise muß hier die Diskussion über die Chiralität in [2.2]Metacyclophanen (ob planar- oder helical-chiral) weiter geführt werden.

Tab. 5. Die nach der neuen Definition berechneten Helicitätswinkel  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$  und  $\delta$  (zur Definition siehe Text und Abb. 7–10); H: Helicitätswinkel; Nr.: Phan-Nummer

Nr.	H	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	$\delta$
1		0.5	0.6	1.4	0.3
		0.7	0.9	1.7	2.3
1a		0.0	0.0	0.0	7.1
2		1.3	1.1	3.0	5.0
2a		1.1	1.1	2.3	3.9
		0.9	0.8	1.9	4.3
8		0.8	1.0	2.6	11.1
9		0.3	0.5	0.2	8.6
10a		0.7	1.1	2.8	9.1
18a		0.0	0.0	0.0	7.0
19a		0.1	0.3	0.8	1.4
20a		1.0	1.0	1.2	11.6
22a		2.6	2.0	2.0	1.5

Zusammenfassend ergibt sich: Zwischen der Tricarbonsylchrom-Gruppe und dem Substituenten am aromatischen Kern herrschen starke sterische Wechselwirkungen vor, die die Konformation der Tricarbonsylchrom-Gruppe und die Lage des Substituenten relativ zur Benzol-Ringebene bestimmen. Die Tricarbonsylchrom-Gruppe übt keinen erkennbar einebnenden Einfluß auf die Wannenkonformation der Benzol-Ringe in [2.2]Metacyclophanen aus. Sterischer Druck, hervorgerufen durch Substituenten am aromatischen Kern, besonders an C-4, werden vom [2.2]Metacyclophan-Gerüst durch „out-of-plane“-Deformation aller vier Brücken-C-Atome beantwortet. Die Werte der von ihrer Benzol-Ringebene abgewinkelten aromatischen C-Atome sind relativ konstant. Auch die räumliche Lage der Benzol-Ringe zueinander differiert nur in engen Bereichen (der intraannulare Abstand variiert nur wenig:  $261 \pm 3$  pm;  $\alpha'$  und  $\beta'$  sind klein). Einzig durch „horizontale Verkippung“ (ausgedrückt durch  $\delta$ ) ändern die Benzol-Ringe ihre Lage zueinander in merklichem Umfang.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Unterstützung dieser Arbeit; Dr. J. Arlt (Arbeitskreis Prof. Dr. M. Jansen) sei für die IR-Spektren gedankt. Den Herren C. Schmidt, R. Hoss und R. Güther sind wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Dr. G. Eckhardt für die Massenspektren und Herrn E. Gessi für die UV-Spektren zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. L. Radon danken wir

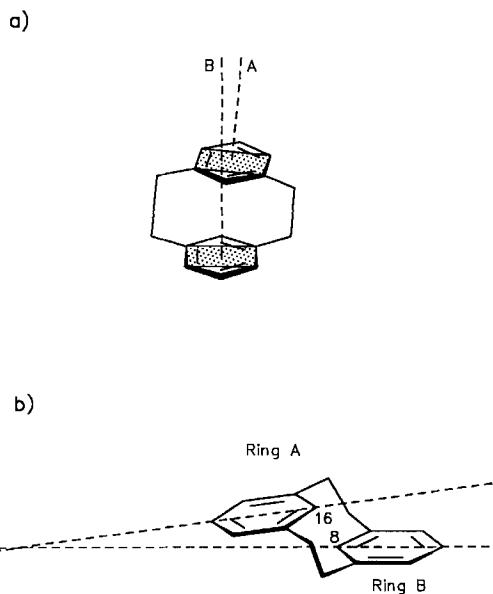


Abb. 10. a) Zur Definition des Helicitätswinkels  $\delta$ ; b) idealisierte Darstellung der horizontalen Verkippung der beiden Benzol-Ringe

für die Überlassung einiger Zwischenstufen und Herrn C. Seel für fruchtbare Anregungen.

### Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH-90 (90 MHz), WH-200 (200 MHz), WM-250 (250 MHz) und WH-400 (400 MHz). — <sup>13</sup>C-NMR: WH-200 (50.32 MHz), WH-200 (62.9 MHz) und WH-400 (100.64 MHz). — Schmp. (nicht korrigiert): Kofler-Mikroskop-Heiztisch. — MS: MS-30 und MS-50 A. E. I. — Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck). — Säulenchromatographie: Kieselgel (63–100 µm) (Merck). — IR: Bruker IFS 113 v. — UV: CARY 17, Varian Associated. — Gasreinigung: Oxisorb (Krämer & Martin).

**Vorbereitungen:** Die verwendeten Apparaturen wurden ausgeheizt und mit Sauerstoff-freiem Argon unter Normaldruck gesetzt. Das THF wurde über Natrium/Benzophenon destilliert und im Ultraschallbad entgast. Komplexierung, Derivatisierung und anschließende säulenchromatographische Trennung wurden unter Lichtausschluß durchgeführt.

**Allgemeines Verfahren zur Komplexierung:** 1 mmol des [2.2]Metacyclophans wird im Argon-Gegenstrom in einen Kolben mit Rückflußkühler, Gaseinlaß und Gasauslaß gegeben und in 40 ml THF gelöst. Dann setzt man 1 mmol Triammintricarbonsylchrom hinzu und erhitzt auf dem Wasserbad 3.5 h unter Rückfluß. Nach jeweils 1 h wird ein Argon-Strom durch die Apparatur geleitet. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, verdampft das THF i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel.

**Allgemeines Verfahren zur Lithierung und elektrophilen Substitution:** 0.5 mmol des Komplexes werden in einem Kolben mit Septum, Argon-Gaseinlaß und Gasauslaß in 10 ml THF gelöst, und die gelbe Lösung wird auf –78 °C gekühlt. Durch das Septum spritzt man nun zuerst 1.5 mmol *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) und anschließend 1.5 mmol *n*BuLi (1.6 M in *n*-Hexan). Nach 3–4 h hat sich die Lösung rotbraun gefärbt. Man gibt nun 1.5 mmol des Elektrophils durch das Septum hinzu, rührt noch 1 h und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Das THF wird i. Vak. verdampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Die Komplexe lassen sich in Methanol/Petrolether (Siedebereich 50–70 °C) (1:1, v/v) bei 50 °C kristallisieren. Es sind gelbe oder orangefarbene licht- und luftempfindliche Kristalle, die sich auf der Heizbank zersetzen.

**anti-Tricarbonsyl([2.2]metacyclophan)chrom (18a)**<sup>[14]</sup>: Aus 208 mg (1 mmol) **18** und 189 mg (1 mmol) Triammintricarbonsylchrom; Ausb. 233 mg (65%) **18a** und 3 mg (0.6%) **18b**, *R*<sub>f</sub> = 0.3 [CHCl<sub>3</sub>/Cyclohexan (1:1)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 344.0508 [M<sup>+</sup>] (20) (ber. 344.0504), 288 [M<sup>+</sup> – 2 CO] (20), 260 [M<sup>+</sup> – 3 CO] (100), 208 [M<sup>+</sup> – 3 CO – Cr] (5). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.88 [td, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.31 [s, 1H, 8-H], 2.33 [td, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.78 [dt, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.28 [dt, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 5.15 [s, 2H, 4-H, 6-H], 5.41 [s, 1H, 16-H], 5.43 [t, 1H, 5-H], 7.1 [dd, 2H, 12-H, 14-H], 7.3 [t, 1H, 13-H]. — <sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sup>[15]b</sup>: δ = 38.9 [C-2, C-9], 40.5 [C-1, C-10], 90.9 [C-5], 92.6 [C-4, C-6], 95.5 [C-8], 114.4 [C-3, C-7], 126.7 [C-12, C-14], 130.9 [C-13], 138.6 [C-11, C-15], 138.9 [C-16], 234.8 [Cr(CO)<sub>3</sub>]. — UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ<sub>max</sub> = 322.0 nm (ε = 8800.2). — IR (KBr): ν̄ = 1957 cm<sup>-1</sup> (s), 1930 (s), 1850 (s), 1826 (s) [ν(C≡O)].

**anti,anti-(μ-[2.2]Metacyclophan)bis(tricarbonsylchrom) (18b)**<sup>[14]</sup>: Aus 208 mg (1 mmol) **18** und 380 mg (2 mmol) Triammintricarbonsylchrom; der Dichrom-Komplex **18b** läßt sich aufgrund seiner Schwerlöslichkeit leicht abtrennen. Der unlösliche Rückstand wurde dann wie gewöhnlich umkristallisiert; Ausb. 157 mg (33%)

**18b** und 110 mg (32%) **18a**, *R*<sub>f</sub> = 0.07 [CHCl<sub>3</sub>/Cyclohexan (1:2)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 480 [M<sup>+</sup>] (10), 424 [M<sup>+</sup> – 2 CO] (2), 396 [M<sup>+</sup> – 3 CO] (20), 368 [M<sup>+</sup> – 4 CO] (1), 340 [M<sup>+</sup> – 5 CO] (15), 312 [M<sup>+</sup> – 6 CO] (15), 260 [M<sup>+</sup> – 6 CO – Cr] (100), 208 [M<sup>+</sup> – 6 CO – 2 Cr] (20). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.14 [d, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 9.2 Hz], 2.94 [d, 4H; <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 9.2 Hz], 3.59 [t, 2H, 8-H, 16-H; <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz], 5.2 [dd, 4H, Aryl-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz; <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz], 5.5 [t, 2H, 5-H, 13-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz]. — <sup>13</sup>C-NMR (100.64 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 38.2 [2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 90.6 [C-5, C-13], 93.2 [4 Aryl-CH], 96.3 [C-8, C-16], 112.2 [4 Aryl-CH], 233.9 [Cr(CO)<sub>3</sub>]. — UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 327.5 (ε = 19286.1). — IR (KBr): ν̄ = 1960 cm<sup>-1</sup> (s), 1873 (s), 1857 (s), 1847 (s) [ν(C≡O)].

**anti-Tricarbonsylchrom-Komplex 19a:** Aus 172 mg (0.5 mmol) **18a**, 0.22 ml (1.5 mmol) TMEDA, 0.94 ml (1.5 mmol) *n*BuLi und 0.19 ml (1.5 mmol) Chlortrimethylsilan; Ausb. 98 mg (47%), *R*<sub>f</sub> = 0.25 [CHCl<sub>3</sub>/Cyclohexan (1:2)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 416 [M<sup>+</sup>] (8), 360 [M<sup>+</sup> – 2 CO] (10), 332 [M<sup>+</sup> – 3 CO] (100), 280 [M<sup>+</sup> – 3 CO – Cr] (2). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.34 [s, 9H, SiMe<sub>3</sub>], 1.83 [td, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.3 [td, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.52 [s, 1H, 8-H], 2.74 [dt, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.25 [dt, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 5.22 [s, 2H, 4-H, 6-H], 5.37 [s, 1H, 16-H], 7.1 [dd, 2H, 12-H, 14-H], 7.37 [t, 1H, 13-H]. — <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –0.8 [SiMe<sub>3</sub>], 38.6 [C-2, C-9], 40.5 [C-1, C-10], 96.2 [C-8, C-5], 98.2 [C-4, C-6], 111.4 [C-3, C-7], 126.3 [C-11, C-15], 126.4 [C-12, C-14], 130.7 [C-13], 138.1 [C-16], 234.3 [Cr(CO)<sub>3</sub>].

**anti-Tricarbonsylchrom-Komplex 20a:** Aus 172 mg (0.5 mmol) **18a**, 0.22 ml (1.5 mmol) TMEDA, 0.94 ml (1.5 mmol) *n*BuLi und 0.19 ml (1.5 mmol) Chlortrimethylsilan; Ausb. 77 mg (37%), *R*<sub>f</sub> = 0.2 [CHCl<sub>3</sub>/Cyclohexan (1:2)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 416 [M<sup>+</sup>] (8), 360 [M<sup>+</sup> – 2 CO] (15), 332 [M<sup>+</sup> – 3 CO] (100), 280 [M<sup>+</sup> – 3 CO – Cr] (1). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.4 [SiMe<sub>3</sub>], 1.8–1.95 [m, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.1 [s, 1H, 8-H], 2.25–2.43 [m, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.8 [dt, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.0 [dt, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.3 [dt, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 4.93 [dd, 1H, 6-H], 5.48 [s, 1H, 16-H], 5.6 [d, 1H, 5-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz], 7.1 [dd, 2H, Aryl-H], 7.35 [t, 1H, 13-H].

**anti-Tricarbonsylchrom-Komplex 21a:** Aus 172 mg (0.5 mmol) **18a**, 0.22 ml (1.5 mmol) TMEDA, 0.94 ml (1.5 mmol) *n*BuLi und 0.19 ml (1.5 mmol) Chlorameisensäure-ethylester; Ausb. 89 mg (43%), *R*<sub>f</sub> = 0.33 [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cyclohexan (1:1)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 416 [M<sup>+</sup>] (11), 360 [M<sup>+</sup> – 2 CO] (15), 332 [M<sup>+</sup> – 3 CO] (100), 304 [M<sup>+</sup> – 4 CO] (25), 280 [M<sup>+</sup> – 3 CO – Cr] (3), 260 [M<sup>+</sup> – 4 CO – OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] (15). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.4 [t, 3H, CH<sub>3</sub>], 1.9 [td, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.4 [td, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.55 [s, 1H, 8-H], 2.85 [dt, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.3 [dt, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 4.4 [q, 2H, OCH<sub>2</sub>], 5.4 [s, 1H, 16-H], 5.9 [s, 2H, 4-H, 6-H], 7.1 [dd, 2H, 12-H, 14-H], 7.38 [t, 1H, 13-H]. — <sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.4 [CH<sub>3</sub>], 38.5 [C-2, C-9], 40.3 [C-1, C-10], 62.0 [OCH<sub>2</sub>], 87.4 [C-5], 93.4 [C-4, C-6], 96.0 [C-8], 110.4 [C-3, C-7], 126.5 [C-12, C-14], 131.0 [C-13], 138.0 [C-16], 138.9 [C-11, C-15], 166.3 [Ester-CO], 232.2 [Cr(CO)<sub>3</sub>]. — UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 330.5 (ε = 9113.2). — IR (KBr): ν̄ = 1972 cm<sup>-1</sup> (s), 1916 (s), 1890 (s) [ν(C≡O)]; 1708 (s) [ν(C=O)].

**anti-Tricarbonsylchrom-Komplex 22a:** Aus 172 mg (0.5 mmol) **18a**, 0.22 ml (1.5 mmol) TMEDA, 0.94 ml (1.5 mmol) *n*BuLi und 0.19 ml (1.5 mmol) Chlorameisensäure-ethylester; Ausb. 69 mg (33%), *R*<sub>f</sub> = [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cyclohexan (1:1)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 416 [M<sup>+</sup>] (15), 360 [M<sup>+</sup> – 2 CO] (15), 332 [M<sup>+</sup> – 3 CO] (100), 304 [M<sup>+</sup> – 4 CO] (15), 280 [M<sup>+</sup> – 3 CO – Cr] (10), 260 [M<sup>+</sup> – 4 CO – OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] (20). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.4 [t, 3H, CH<sub>3</sub>], 1.65 [td, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 1.9 [td, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.25 [d, 1H, 8-H; <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz], 2.35 [td, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.85 [dt, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.3

[dt, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 4.05 [dt, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 4.35 [m, 2H, OCH<sub>2</sub>], 5.1 [dd, 1H, 1H, 6-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz], 5.4 [s, 1H, 16-H], 6.15 [d, 1, 5-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz], 7.1 [t, 2H, Aryl-H], 7.4 [t, 1H, Aryl-H]. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 330.0 nm (ε = 9171.3). – IR (KBr): ν̄ = 1962 cm<sup>-1</sup> (s), 1891 (s) [ν(C≡O)]; 1712 (s) [ν(C=O)].

4-(4-Methylphenyl)sulfonylhydrazon **12**<sup>15</sup>: 2.3 g (2.7 mmol) **11** werden in 105 ml Chloroform gelöst, mit 1.5 g (8.2 mmol) 4-(4-Methylphenyl)sulfonylhydrazin versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Chloroform wird i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus Essigsäure-ethylester umkristallisiert; Ausb. 2.1 g (70%), Schmp. 239–240 °C (Essigsäure-ethylester). – MS (70 eV): *m/z* % = 494.1168 [M<sup>+</sup>] (100) (ber. 494.1156). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.8–2.0 [m, 2H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 2.2–2.5 [m, 2H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 2.3 [d, 1H, CH<sub>2</sub>; <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.4 Hz], 2.4 [s, 3H, CH<sub>3</sub>], 2.7–2.8 [m, 1H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 2.9–3.1 [m, 1H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 3.1 [d, 1H, CH<sub>2</sub>; <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.4 Hz], 3.3 [d, 1H, CH<sub>2</sub>; <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.4 Hz], 3.7 [d, 1H, CH<sub>2</sub>; <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.4 Hz], 4.4 [s, 1H, 8-H], 4.9 [t, 1H, 16-H; <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz], 7.0–7.2 [m, 4H, Aryl-H], 7.3 [d, 2H, Aryl-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz], 7.5 [t, 1H, Aryl-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz], 7.6 [d, 2H, Aryl-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz], 8.1 [dd, 1H, Aryl-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz].

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (494.1) Ber. C 63.13 H 5.3 N 5.66  
Gef. C 62.80 H 5.2 N 5.66

Spiro[1,3-dithian-2,1'-[2.2]metacyclophan] **13**<sup>15</sup>: 0.5 g (13 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 40 ml trockenes THF gegeben und dann mit 1.5 g (3.5 mmol) **12** versetzt, wobei eine starke Wärmeentwicklung auftritt. Nach 1.5 h Rückfluß wird die Suspension mit Eis gekühlt und vorsichtig eine eisgekühlte 10proz. Natronlauge zugetröpfelt, bis die Suspension rein weiß ist. Man filtriert ab, dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographiert an Kieselgel; Ausb. 246 mg (22.5%), *R*<sub>f</sub> = 0.87 [CHCl<sub>3</sub>/Cyclohexan (7:1)], Schmp. 89–90 °C (Aceton). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 312.1006 [M<sup>+</sup>] (100) (ber. 312.006). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.8–2.2 [m, 4H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>], 2.3–2.5 [m, 2H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 2.4 [d, 1H, 2-H<sub>ax</sub>; <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.4 Hz], 2.7–2.8 [m, 1H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 3.0–3.2 [m, 3H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.3 [d, 1H, 2-H<sub>eq</sub>; <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.4 Hz], 4.1 [t, 1H, H<sub>i</sub>], 5.4 [t, 1H, H<sub>i</sub>], 7.0–7.2 [m, 4H, Aryl-H], 7.4 [t, 1H, 13-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz], 8.1 [dd, 1H, 14-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz].

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub> (312.1) Ber. C 73.03 H 6.45  
Gef. C 72.85 H 6.29

Ring-B-anti-Tricarbonsylchrom-Komplex **13a**: Aus 312 mg (1 mmol) **13** und 189 mg (1 mmol) Triamintricarbonsylchrom; Ausb. 139 mg (31%), *R*<sub>f</sub> = 0.29 [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cyclohexan (1:1)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 448 [M<sup>+</sup>] (25), 392 [M<sup>+</sup> – 2 CO] (60), 364 [M<sup>+</sup> – 3 CO] (50), 312 [M<sup>+</sup> – 3 CO – Cr] (5). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.88 [td, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 1.9–2.05 [m, 2H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 2.16 [d, 1H, 2-H<sub>ax</sub>; <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.75 Hz], 2.24 [t, 1H, 8-H; <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz], 2.36 [td, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.55 [m, 2H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 2.7–2.85 [m, 2H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 2.98 [d, 1H, 2-H<sub>eq</sub>; <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.75], 3.05–3.2 [m, 1H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 3.32 [dt, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 5.18 [m, 1H, Aryl-H], 5.39 [t, 1H, 5-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz], 6.44 [t, 1H, 16-H; <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz], 7.2–7.25 [m, 1H, 12-H], 7.5 [t, 1H, 13-H], 7.9–8.0 [m, 1H, 14-H]. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 324.0 nm (ε = 10958.8). – IR (KBr): ν̄ = 1971 cm<sup>-1</sup> (s), 1860 (s) [ν(C≡O)].

[2.2]Metacyclophan-1-on (**14**)<sup>14,5</sup>: 1.0 g (1.6 mmol) **13** werden in 150 ml THF, 75 ml Aceton und 25 ml Wasser gelöst. Man kühlt auf –15 °C ab und gibt eine Lösung von 1.8 g (10 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 225 ml Aceton und 75 ml Wasser hinzu. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt weitere 20 min und dampft die organischen Lösungsmittel i. Vak. ab. Das Produkt wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus der wäßrigen Phase ausgeschüttelt und anschließend an Kieselgel chromatographiert; Ausb. 0.5 g (70%) *R*<sub>f</sub> = 0.68 [CHCl<sub>3</sub>/Cyclohexan (7:1)], Schmp. 81 °C (*n*-Hexan).

Dispiro[1,3-dithian-2,1'-[2](1,3)benzeno[2](1,3)naphthalenophan-14',2'-[1,3]dithian] (**15**): In einem ausgeheizten und mit Argon unter Normaldruck gesetzten Kolben mit Gaseinlaß, Tropftrichter, Gasauslaß und Septum gibt man 15.7 g (50 mmol) 1,3-Bis(1,3-dithian-2-yl)benzol und 800 ml trockenes THF. Man kühlt auf –30 °C, spritzt durch das Septum 70 ml (112 mmol) *n*BuLi hinzu und rührt 3 h. Dann füllt man eine Lösung aus 15.7 g (50 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)naphthalin in 250 ml trockenem THF in den Tropftrichter und tropft über 4 h zu. Man läßt auf Raumtemperatur kommen, dampft das THF i. Vak. ab und versetzt den Rückstand mit 360 ml 1 M Phosphorsäure. Anschließend wird mit 400 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die organische Phase mit 400 ml einer 3:1-Mischung aus Wasser und Aceton gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, dann im Vakuum eingeeengt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert; Ausb. 4.5 g (25%), Schmp. 168–170 °C (Toluol). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 466.0915 [M<sup>+</sup>] (40.2) (ber. 466.0917). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.8–2.0 [m, 4H, 2 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 2.3–2.5 [m, 5H, CH<sub>2</sub>, 2 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 2.65 [d, 1H, CH<sub>2</sub>], 2.7–2.8 [m, 2H, 2 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 3.0–3.2 [m, 2H, 2 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 3.45 [d, 1H, CH<sub>2</sub>], 4.15 [d, 1H, H<sub>i</sub>], 4.22 [d, 1H, CH<sub>2</sub>], 6.7 [t, 1H, H<sub>i</sub>], 7.65 [t, 1H, Aryl-H], 7.4–7.5 [m, 2H, Aryl-H], 7.7 [m, 1H, Aryl-H], 7.8–7.9 [m, 1H, Aryl-H], 8.15 [dd, 2H, Aryl-H], 8.15–8.25 [m, 1H, Aryl-H]. – <sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.4, 25.7, 27.2, 28.0, 28.2, 28.4 [2 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]; 48.4, 53.3 [C-2, C-13]; 62.4, 64.9 [C-1, C-14]; 124.0, 125.5, 125.7, 127.7, 127.9 [5 Aryl-CH]; 128.2 [Aryl-C]; 128.7, 128.9 [2 Aryl-CH]; 129.0 [Aryl-C]; 130.4 [Aryl-CH]; 132.1, 133.2 [2 Aryl-C]; 134.2, 135.7 [2 Aryl-CH]; 139.1, 139.3 [2 Aryl-C].

[2](1,3)Benzeno[2](1,3)naphthalenophan (**16**)<sup>16</sup>: Aus 19 g Ni-Al-Legierung wird Raney-Nickel W2<sup>12,81</sup> bereitet. Man setzt 1.26 g (2.7 mmol) **15** und 80 ml absolutes Ethanol hinzu und erhitzt 6 h unter Rückfluß. Man filtriert heiß ab und wäscht 5mal mit je 100 ml heißem Ethanol nach. Das Ethanol wird i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 348 mg (50%), Schmp. 176–177 °C (Methanol), *R*<sub>f</sub> = 0.35 [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cyclohexan (1:10)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 258 [M<sup>+</sup>] (100). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.1–2.3 [m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.0–3.3 [m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 4.15 [s, 1H, H<sub>i</sub>], 4.5 [d, 1H, H<sub>i</sub>], 7.0–8.2 [m, 8-H, Aryl-H]. – <sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.0, 39.2, 40.8, 41.1 [2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]; 123.3, 124.4, 125.1, 125.4 [5 Aryl-CH]; 125.6 [Aryl-C]; 125.7, 128.7, 129.0 [3 Aryl-CH]; 133.6, 134.8 [2 Aryl-C]; 135.0, 136.8 [2 Aryl-CH]; 137.5, 138.5, 140.1 [3 Aryl-C].

Benzeno-Ring-anti-Tricarbonsylchrom-Komplex (**16a**): Aus 258 mg (1 mmol) **16** und 189 mg (1 mmol) Triamintricarbonsylchrom; Ausb. 150 mg (38%), *R*<sub>f</sub> = 0.24 [CHCl<sub>3</sub>/Cyclohexan (3:2)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 394.0659 [M<sup>+</sup>] (12.31) (ber. 394.0661), 338 [M<sup>+</sup> – 2 CO] (12), 310 [M<sup>+</sup> – 3 CO] (100), 258 [M<sup>+</sup> – 3 CO – Cr] (75). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.88 [td, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 1.99 [td, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.22 [t, 1H, H<sub>i</sub>; <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz], 2.38 [td, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.42 [dt, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.52 [td, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.76–2.9 [m, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 4.14 [dt, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 5.14–5.22 [m, 2H, 2 Aryl-H], 5.47 [t, 1H, 17-H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz], 5.61 [d, 1H, H<sub>i</sub>; <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz], 7.5–7.65 [m, 2H, Aryl-H], 7.65 [d, 1H, 10-H], 7.85–7.93 [m, 1H, Aryl-H], 8.02–8.1 [m, 1H, Aryl-H]. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 322.0 nm. – IR (KBr): ν̄ = 1978 cm<sup>-1</sup> (s), 1959 (s), 1870 (s) [ν(C≡O)].

4,5-Tetramethylen[2.2]metacyclophan (**17**): Aus 75 g Ni-Al-Legierung wird Raney-Nickel W2<sup>12,81</sup> hergestellt. Dazu gibt man 1.26 g (2.7 mmol) **15** und 80 ml absolutes Ethanol und erhitzt 6 h unter Rückfluß. Man filtriert heiß ab und wäscht das Raney-Nickel 5mal mit je 100 ml heißem Ethanol. Das Ethanol wird i. Vak. entfernt und der Rückstand chromatographiert; Ausb. 142 mg (20%),

Tab. 6. Kristalldaten der Verbindungen **1**, **1a**, **2<sup>a</sup>**, **8<sup>b</sup>**, **9<sup>b</sup>**, **10a**, **18a**, **19a**, **20a** und **22a**; System: SHELXTL-Plus<sup>[20]</sup>; Strukturlösung: Direkte Methoden; Verfeinerung: full-matrix least squares; Wasserstoff-Atome: Riding-Modell, fixierte isotrope  $U^{[21]}$ ; Strahlung: Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ); Temperatur: 298 K; Monochromator: Graphit

	18a	19a	20a	22a	1a
<b>Kristallparameter</b>					
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Cr	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> SiCr	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> SiCr	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> CrO <sub>5</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Cr·CHCl <sub>3</sub>
Molmasse [a.m.u.]	344.3	416.5	416.5	416.4	672.1
Kristall-Farbe	gelbe Platten	gelbe Platten	gelbe Platten	orange Platten	gelbe Platten
Kristalldim. [mm]	0.45·0.5·0.7	0.3·0.4·0.6	0.3·0.4·0.6	0.15·0.4·0.6	0.4·0.5·0.7
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmc2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$	Pnma
a [pm]	1237.2(1)	1109.9(1)	1365.7(1)	871.4(2)	1199.2(1)
b [pm]	1012.2(1)	1795.8(2)	1876.2(1)	934.4(2)	1503.2(1)
c [pm]	1258.8(1)	1119.8(2)	834.9(1)	1330.4(4)	1639.5(1)
$\alpha$ [°]	90	90	90	70.85(2)	90
$\beta$ [°]	90	108.4(1)	102.57(1)	70.65(2)	90
$\gamma$ [°]	90	90	90	86.65(2)	90
V [nm <sup>3</sup> ]	1.5770(2)	2.125.5(5)	2.0880(3)	0.9639(5)	2.9554(3)
Z	4	4	4	2	4
$\rho$ (ber.) [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.450	1.302	1.325	1.435	1.511
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.718	0.613	0.608	0.607	0.950
F(000)	712	8.72	872	432	1376
<b>Strukturlösung und -verfeinerung</b>					
Parameter	114	244	244	253	181
Wichtungsschema	$\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$	$\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0010 F^2$	$\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$	$\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$	$\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 F^2$
Gemessene Reflexe	2913	4096	3960	3564	5606
Unabh. Reflexe	768 ( $R_{\text{int}} = 2.04\%$ )	3747 ( $R_{\text{int}} = 3.34\%$ )	3661 ( $R_{\text{int}} = 2.32\%$ )	3405 ( $R_{\text{int}} = 5.29\%$ )	2707 ( $R_{\text{int}} = 1.51\%$ )
Beobachtete Reflexe mit $F > \sigma(F)$ :					
n = 4	746			2854	2197
n = 3		2826	2768		
R	0.022	0.046	0.044	0.042	0.042
R <sub>w</sub>	0.023	0.048	0.043	0.045	0.044
Restelektronen- [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.20/-0.26	0.72 (nahe Cr)/	0.52 (nahe Cr)/	0.56 (nahe Cr)/	0.59/-0.63
dichte <sub>max.</sub> /min.		-0.47	-0.28	-0.32	(nahe Cl (2))
<b>Meßparameter</b>					
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4	Siemens R3m/V	Enraf-Nonius CAD4
Scan-Typ	$\omega/\theta$	$\omega$	$\omega/\theta$	$\omega$	$\omega - \theta$
Scan-Bereich ( $\omega$ )	$0.90^\circ + 0.35 \tan \theta$	$1.40^\circ + 0.35 \tan \theta$	$1.10^\circ + 0.35 \tan \theta$	$1.00^\circ$	$0.90^\circ + 0.35 \tan \theta$

<sup>a</sup>) Absolute Struktur:  $\eta = 0.9(2)$ . – <sup>b</sup>) Extinktionskorrektur.

Schmp. 86–87°C (Methanol),  $R_f = 0.51$  [CHCl<sub>3</sub>/Cyclohexan (1:10)]. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 262.1720 [M<sup>+</sup>] (100) (ber. 262.1721). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.7$ – $2.15$  [m, 8H, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.6–2.9 [m, 4H, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.9–3.1 [m, 3H, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.33 [dt, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 4.08 [d, 1H, 8-H], 4.28 [t, 1H, 16-H], 6.77 [s, 1H, Aryl-H], 7.0–7.08 [m, 2H, Aryl-H], 7.24 [t, 1H, 13-H]. – <sup>13</sup>C-NMR (50.32, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 23.4$ , 23.8, 26.0, 30.5 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]; 37.2, 38.7, 40.5, 41.1 [2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]; 125.2, 125.5, 126.4, 128.7 [4 Aryl-CH]; 131.6 [Aryl-C]; 134.7 [Aryl-CH]; 136.0, 136.5 [2 Aryl-C]; 136.6 [Aryl-CH]; 137.5, 138.9, 139.2 [3 Aryl-C].

Ring-A-anti-Tricarbonylchrom-Komplex **17a** und Ring-B-Tricarbonylchrom-Komplex **17b**: Aus 131 mg (0.5 mmol) **17** und 95 mg (0.5 mmol) Triammintricarbonylchrom; Ausb. 10 mg (10%) **17a** und 10 mg (10%) **17b**,  $R_f$  0.52 [CHCl<sub>3</sub>/Cyclohexan (3:2)]. – MS

(70 eV):  $m/z$  (%) = 398 [M<sup>+</sup>] (8), 342 [M<sup>+</sup> – 2 CO] (10), 314 [M<sup>+</sup> – 3 CO] (90), 262 [M<sup>+</sup> – 3 CO – Cr] (100). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.6$  [td, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 1.7–1.9 [m, 1H, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.1 [td, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.25 [d, 1H, H<sub>i</sub>], 2.4 [s, 1H, H<sub>i</sub>], 2.2–2.4 [m, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.5–2.9 [m, 11H, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.1–3.3 [m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.5 [dt, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 5.1–5.2 [m, 4H, Aryl-H], 5.4–5.5 [m, 2H, Aryl-H], 6.8 [s, 1H, Aryl-H], 7.05–7.13 [m, 2H, Aryl-H], 7.3–7.4 [m, 1H, Aryl-H].

anti,anti-Bis(tricarbonylchrom)-Komplex **17c**: Aus 131 mg (0.5 mmol) **17** und 189 mg (1 mmol) Triammintricarbonylchrom; Ausb. 29 mg (11%) **17c** und 48 mg (18%) **17a** und **17b**,  $R_f = 0.17$  [CHCl<sub>3</sub>/Cyclohexan (3:2)]. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 534.0227 [M<sup>+</sup>] (7.79) (ber. 534.0227), 478 [M<sup>+</sup> – 2 CO] (3), 450 [M<sup>+</sup> – 3 CO] (25), 394 [M<sup>+</sup> – 5 CO] (5), 366 [M<sup>+</sup> – 6 CO] (10), 314 [M<sup>+</sup> – 6 CO,

Tab. 6. (Fortsetzung)

	1	2	8	9	10a
<b>Kristall-Parameter</b>					
Empirische Formel	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> S <sub>4</sub> Si	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> Cr
Molmasse [a.m.u.]	416.7	488.8	444.7	444.6	580.6
Kristall-Farbe	farblose Blöcke	farblose Platten	farblose Prismen	farblose Prismen	orange Platten
Kristalldim. [mm]	0.3·0.4·0.5	0.15·0.4·0.5	0.7·0.7·0.7	0.4·0.6·0.7	0.3·0.4·0.6
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Pbca	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /n
a [pm]	1190.6(1)	788.9(1)	1206.8(2)	981.2(3)	1053.4(2)
b [pm]	1255.1(2)	948.6(1)	1766.1(3)	1026.8(3)	1295.0(3)
c [pm]	1406.6(1)	3452.0(3)	2215.8(4)	1235.4(3)	1962.0(4)
$\alpha$ [°]	99.57(1)	90	90	76.87(2)	90
$\beta$ [°]	89.99(1)	90	90	84.49(2)	91.43(3)
$\gamma$ [°]	102.60(1)	90	90	68.97(2)	90
V [nm <sup>3</sup> ]	2.0213(3)	2.5821(5)	4.722(2)	1.1312(6)	2.676(1)
Z	4	4	8	2	4
$\rho$ (ber.) [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.369	1.275	1.251	1.305	1.441
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.474	0.409	0.282	0.251	0.608
F(000)	880	1040	1904	472	1208
<b>Strukturlösung und -verfeinerung</b>					
Parameter	469	272	263	272	334
Wichtungsschema	$\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$	$\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0006 F^2$	$\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$	$\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$	$\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 F^2$
Gemessene Reflexe	7394	4925	5012	5463	5089
Unabh. Reflexe	7080 (R <sub>int</sub> = 0.80%)	4534 (R <sub>int</sub> = 2.20%)	4175 (R <sub>int</sub> = 1.07%)	5222 (R <sub>int</sub> = 4.13%)	4706 (R <sub>int</sub> = 1.24 %)
Beobachtete Reflexe mit F > $\sigma(F)$ :					
n = 4	4990	3540	3639	4563	3939
n = 3					
R	0.039	0.039	0.055	0.059	0.041
R <sub>w</sub>	0.039	0.039	0.056	0.062	0.043
Restelektronen- dichte <sub>max.</sub> /min.	0.31/-0.26	0.38/-0.37	0.32/-0.29	0.60/-0.40	0.42/-0.39
<b>Meßparameter</b>					
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4	Siemens R3m/V	Siemens R3m/V	Enraf-Nonius CAD4
Scan-Typ	$\omega/\theta$	$\omega/\theta$	$\omega$	$\omega$	$\omega/2\theta$
Scan-Bereich ( $\omega$ )	0.90° + 0.35 tan $\theta$	0.8° + 0.35 tan $\theta$	1.2°	1.2°	1.0° + 0.35 tan $\theta$

– Cr] (100), 262 [M<sup>+</sup> – 6 CO – 2 Cr] (10). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.75–1.95 [m, 6H, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.0–2.1 [m, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.6–2.7 [m, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 2.75–2.95 [m, 7H, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.25–3.35 [m, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 3.5 [s, 1H, H<sub>i</sub>], 3.65 [s, 1H, H<sub>i</sub>], 5.15–5.25 [m, 3H, Aryl-H], 5.5 [m, 1H, Aryl-H]. – <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.8, 22.1, 25.0, 29.0 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]; 34.7, 36.0, 37.4, 38.0 [2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]; 89.7, 92.2, 94.9, 95.5, 95.8 [6 Aryl-CH]; 106.6, 106.8, 107.6, 110.6, 111.5, 111.6 [6 Aryl-C]; 233.3, 233.9 [2 Cr(CO)<sub>3</sub>].

**Kristallstrukturanalysen:** Die Kristalle der Komplexe **1a**, **10a**, **18a**, **19a**, **220a** und **22a** wurden aus CDCl<sub>3</sub> gezüchtet, die der Chrom-freien Phase **2**, **8** und **9** aus Methanol, Kristalle von **1** wurden durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine Ether-Lösung erhalten. Daten siehe Tab. 6.

Weitere Daten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-

55456, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

**1:** 132562-50-6 / **1a:** 132491-52-2 / **1a** · CHCl<sub>3</sub>: 136375-12-7 / **2:** 132491-46-4 / **2a:** 132491-55-5 / **8:** 132491-49-7 / **9:** 132491-50-0 / **10a:** 132491-59-9 / **11:** 136375-08-1 / **12:** 136276-46-5 / **13:** 136375-09-2 / **13a:** 136276-56-7 / **14:** 136375-10-5 / **15:** 136276-47-6 / **16:** 136375-11-6 / **16a:** 136276-55-6 / **17:** 136276-48-7 / **17a:** 136276-51-2 / **17b:** 136276-50-1 / **17c:** 136276-49-8 / **18:** 51744-98-0 / **18a:** 96290-43-6 / **18b:** 41543-12-8 / **19a:** 136276-54-5 / **20a:** 136276-53-4 / **21a:** 136301-17-2 / **22a:** 136276-52-3 / Cr(CO)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 14974-11-9 / 1,3-Bis(1,3-dithian-2-yl)benzol: 41047-90-7 / 1,3-Bis(brom-methyl)naphthalin: 36015-77-7

[1] F. Vögtle, P. Neumann, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 75–85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 73.

[2] F. Vögtle, J. Schulz, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1415–1423.

[3] K. Meurer, F. Vögtle, A. Mannschreck, G. Stühler, H. Puff, A. Roloff, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3484–3489.

- <sup>[4]</sup> H. W. Gschwend, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8430–8437.
- <sup>[5]</sup> L. Radon, Dissertation, Universität Bonn, **1989**.
- <sup>[6]</sup> K. Meurer, F. Luppertz, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4433–4438.
- <sup>[7]</sup> V. Boekelheide, T. Hylton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6887–6888.
- <sup>[8]</sup> R. Mozingo, *Org. Synth.* **1955**, *Coll. Vol. 3*, 181–183.
- <sup>[9]</sup> W. Hieber, W. Abcock, H. K. Platzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *280*, 252–263.
- <sup>[10]</sup> W. Strohmeier, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2490–2493.
- <sup>[11]</sup> M. Stöbbe, Dissertation, Universität Hamburg, **1986**.
- <sup>[12]</sup> P. L. Pausen, G. H. Smith, J. H. Valentine, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1061–1065.
- <sup>[13]</sup> T. G. Traylor, K. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6977–6985.
- <sup>[14]</sup> E. Langer, H. Lehner, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 375–383.
- <sup>[15]</sup> <sup>[15a]</sup> R. H. Mitchell, T. K. Vinod, G. W. Bushnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3487–3497. — <sup>[15b]</sup> R. H. Mitchell, T. K. Vinod, G. J. Bodwell, G. W. Bushnell, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5871–5879.
- <sup>[16]</sup> A. de Meijere, O. Reiser, M. Stöbbe, J. Kopf, G. Adiwidjaja, V. Sinnwell, S. I. Khan, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1988**, *42*, 611–625.
- <sup>[17]</sup> <sup>[17a]</sup> C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953** 3278–3285. — <sup>[17b]</sup> Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 754–762.
- <sup>[18]</sup> H. Lehner, *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 895–906.
- <sup>[19]</sup> J. T. Price, T. S. Sorensen, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 515–522.
- <sup>[20]</sup> G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-ray Instruments Incorporation, Madison, WI, U.S.A., **1989**.
- <sup>[21]</sup> Die relativ hohen  $U_{eq}$ -Werte der Atome Cl(1) und Cl(2) in **1a**, C(19) in **19a** und O(22) in **20a** deuten auf eine Tendenz zur dynamischen Fehlordnung hin, wie man sie bei  $\text{CHCl}_3$  (**1a**),  $\text{SiMe}_3$  (**20a**) und des O-Atoms eines Carbonyl-Fragments (**20a**) findet.

[233/91]