

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren erfolgte in unserer Instrumentalabteilung (Leitung: Prof. W. SIMON). Für die Mithilfe bei der Interpretation einiger NMR.-Spektren danken wir Herrn Dr. C. PASCUAL, Herrn PD Dr. J. SEIBL verdanken wir die massenspektrometrischen Bestimmungen.

SUMMARY

A synthesis of the four stereoisomeric 1,4-oxido-3-oxa-A-homo-androstane-derivatives **3**, **9**, **13**, and **19** is described, starting from the lactones **1**, **11**, and **15**.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 232. Mitteilung: G. EGGART, C. PASCUAL & H. WEHRLI, *Helv. 50*, 985 (1967).
[2] G. HÜPPI, G. EGGART, S. IWASAKI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv. 49*, 1986 (1966).
[3] U. SCHEIDEGGER, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv. 45*, 400 (1962).
[4] M. KARPLUS, *J. chem. Physics 30*, 11 (1959).
[5] C. DJERASSI, G. ROSENKRANZ, J. ROMO, ST. KAUFMANN & J. PATAKI, *J. Amer. chem. Soc. 72*, 4534 (1950).

249. Die Kristallstruktur des 1,6-8,13-Bis-oxido-[14]-annulens

von Paolo Ganis¹⁾ und J. D. Dunitz

(2. IX. 67)

In letzter Zeit konnten VOGEL und Mitarbeiter eine Reihe von überbrückten [10]- und [14]-Annulenen darstellen und spektroskopisch charakterisieren [1] [2]. Bei dieser Verbindungsklasse ist u. a. von Interesse, inwieweit die Brücken die Aromatizität des molekularen Perimeters beeinflussen können. Die Resultate NMR.- und UV.-spektroskopischer Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: bei 1,6-überbrückten [10]-Annulenen, sowie bei *cis*-1,6-8,13-doppelt überbrückten [14]-Annulenen bleibt der aromatische Charakter des Annulens im wesentlichen erhalten; dies trifft nicht für die *trans*-1,6-8,13-doppelt überbrückten [14]-Annulene zu [1] [2]. Die Struktur von 1,6-Methano-[10]-annulen-2-carbonsäure, die kürzlich durch RÖNTGEN-Analyse ermittelt wurde [3], bestätigt die obigen Aussagen und liefert ausserdem eine quantitative Beschreibung der mit der Überbrückung verknüpften Verzerrung des Perimeters.

Die Anwesenheit zweier Brücken gibt Anlass zu zusätzlichen Einschränkungen, deren Auswirkungen auf die Geometrie des Perimeters Interesse beanspruchen. Bei zweifacher *cis*-Überbrückung spielt die Grösse der Brückenatome eine massgebende Rolle. Eine Gegenüberstellung der molekularen Strukturen der Bis-methano-, Methano-oxido- und Bis-oxido-Verbindungen sollte deshalb erlauben, wertvolle

¹⁾ Istituto di Chimica Generale e Inorganica, Università di Napoli, Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole, Sezione VII, Napoli, Italia.

Schlussfolgerungen über die gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen den Brückenatomen zu ziehen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Ergebnisse der RÖNTGEN-Analyse von *cis*-1,6-8,13-Bis-oxido-[14]-annulen. An dieser Stelle möchten wir Herrn Prof. Dr. E. VOGEL herzlich danken für die uns grosszügig zur Verfügung gestellte Substanz.

1. *Kristalldaten*. 1,6-8,13-Bis-oxido-[14]-annulen, $C_{14}H_{10}O_2$. Molekulargewicht 201,1; Monoclin, $a = 9,29$, $b = 9,74$, $c = 11,462$ Å, $\beta = 90,0 \pm 0,2^\circ$, $U = 1037$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1,32$ g · cm⁻³. Raumgruppe $P 2_1/c$. Absorptionskoeffizient für $MoK\alpha$ -Strahlung: $\mu = 1,1$ cm⁻¹. Orange plättchenförmige Kristalle (c senkrecht zu den Plättchenebenen). – Die Kristallkonstanten wurden aus Messungen auf WEISSENBERG-Aufnahmen berechnet ($CuK\alpha$ -Strahlung). Die Genauigkeit beträgt unter Einschluss apparativer Fehlerquellen etwa 0,2%.

2. *Intensitätsmessungen*. Die Messungen erfolgten auf dem «Linear Diffraktometer» der Firma HILGER & WATTS. Es wurden die Schichten $h0l$ bis $h11l$ mit $MoK\alpha$ -Strahlung ausgemessen bis $\sin \theta/\lambda = 0,65$. Der verwendete Kristall hatte Abmessungen von $0,4 \times 0,2 \times 0,4$ mm. Wegen der geringen Absorption wurde auf Absorptionskorrektur verzichtet. Von den ausgemessenen 1760 Reflexen hatten 1040 Reflexe Intensitäten, die grösser waren als die 5-fache Standardabweichung. Zur Bestimmung der Strukturaktoren auf absoluten Maßstab wurde mit allen 1740 Reflexen innerhalb des Bereichs bis $\sin \theta/\lambda = 0,65$ eine WILSON-Statistik [4] berechnet. Daraus wurde auch der mittlere Temperaturfaktor zu $B = 4,00$ Å² bestimmt.

3. *Strukturanalyse*. Die Abwesenheit eines Schweratoms in der Molekel führte uns zur Anwendung direkter Methoden.²⁾ – Aus der anschliessend mit 130 Koeffizienten berechneten *E-FOURIER*-Synthese konnte ein vernünftiges molekulares Modell ohne Schwierigkeiten abgeleitet werden. Unter den 16 Maxima, die C- und O-Atomen entsprachen, befanden sich 6, deren Höhen etwas kleiner waren als die der grössten zufälligen Maxima. Die erste Strukturfaktorrechnung ergab einen *R*-Faktor von 45%. Der Ablauf der Strukturverfeinerung ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1. *Ablauf der Verfeinerung*

	<i>R</i> %	$\Sigma w \Delta^2$	
<i>Anfang</i>	~45	–	Koordinaten aus der <i>E-FOURIER</i> -Synthese
	~27	–	Koordinaten aus der ersten <i>F₀-FOURIER</i> -Synthese
<i>F₀-FOURIER-Verfeinerung</i>			
1. Runde	24,8	–	Isotrope Temperaturfaktoren ($B = 4,5$ Å ²)
2. Runde	21,0		Keine Wasserstoffatome
3. Runde	19,1		
4. Runde	18,3		
<i>K.Q.-Verfeinerung^{a)}</i>			
1. Runde	14,7	1251 ^{b)}	Isotrope Temperaturfaktoren. Berechnete H-Atomlagen (siehe Tab. 2)
2. Runde	12,0	782	
1. Runde	8,70	492	Anisotrope Temperaturfaktoren. Berechnete H-Atomlagen (siehe Tab. 2)
2. Runde	7,08	392	
3. Runde	5,94	289	
4. Runde	5,82	206	

a) «Full-Matrix Least-Squares» Programme UCLALS von P. K. GANTZEL, R. A. SPARKS und K. N. TRUEBLOOD (von H. C. MEZ und M. DOBLER für Gebrauch auf dem CDC 1604 A Computer modifiziert).

b) Angewendete Gewichtsfunktion: $F_0 \leq 8$, $w = 1,32$ F_0 ; $8 < F_0 \leq 12$, $w = 680 F_0^{-2}$; $F_0 > 12$, $w = 57 F_0^{-1}$.

²⁾ Programm DIMOR, geschrieben von H. C. MEZ und modifiziert von M. DOBLER.

In Fig. 1 A ist das Ergebnis der abschliessenden F_0 -FOURIER-Synthese graphisch dargestellt; Fig. 1 B zeigt eine F_0 - F_c -Differenz-FOURIER-Synthese, wobei F_c den Beitrag der Wasserstoffatome nicht enthält. Diese Atome lassen sich deutlich als Elektronendichte-Maxima von $0,4$ – $0,5 e \cdot \text{Å}^{-3}$ erkennen.

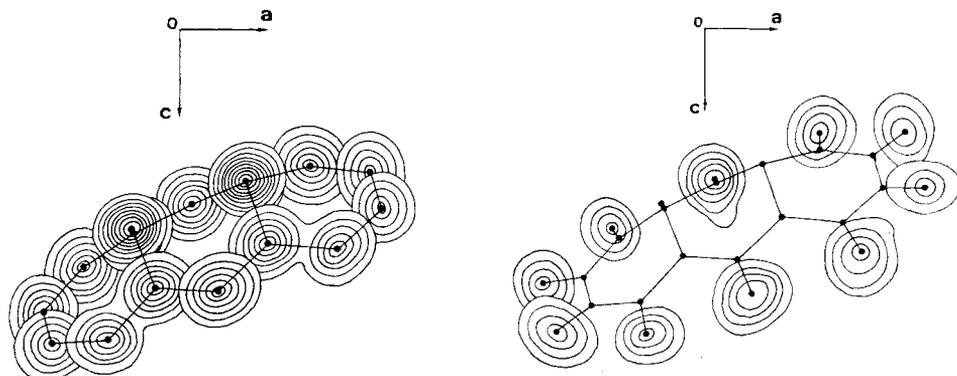


Fig. 1. (A) Darstellung der abschliessenden F_0 -FOURIER-Synthese

Die Konturen sind im Abstand $1 e \cdot \text{Å}^{-3}$ gezeichnet, beginnend bei $1 e \cdot \text{Å}^{-3}$.

(B) Darstellung der abschliessenden F_0 - F_c -Differenz-FOURIER-Synthese

Die Beiträge der Wasserstoffatome wurden in F_c nicht eingeschlossen. Die Konturen sind im Abstand $0,1 e \cdot \text{Å}^{-3}$ gezeichnet, beginnend bei $0,1 e \cdot \text{Å}^{-3}$.

Resultate. Die am Schluss der Verfeinerung erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 2–5 zusammengestellt. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten mit den zugehörigen Standardabweichungen, Tab. 3 die anisotropen Temperaturfaktoren b_{ij} der C- und O-Atome. Die wichtigsten molekularen Parameter sind in Tab. 4 aufgeführt und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Tab. 5 enthält die auf die molekularen Hauptachsen transformierten Atom-Koordinaten, Tab. 6 eine Liste der F_o - und F_c -Werte.

Tabelle 2. Koordinaten am Schluss der Verfeinerung
Standardabweichungen $\times 10^{-4}$ *)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C (1)	–0,0956 (5)	0,0888 (3)	0,3487 (3)	C (14)	0,0261 (5)	0,0273 (4)	0,3003 (3)
C (2)	–0,2059 (4)	0,0220 (4)	0,4084 (4)	O (1)	–0,1101 (3)	0,2317 (3)	0,3420 (2)
C (3)	–0,2977 (5)	0,0873 (5)	0,4855 (4)	O (2)	0,1435 (3)	0,2415 (3)	0,2575 (2)
C (4)	–0,2760 (6)	0,2127 (6)	0,5436 (4)	H (2)	–0,220	–0,079	0,396
C (5)	–0,1551 (6)	0,2955 (5)	0,5347 (4)	H (3)	–0,392	0,041	0,501
C (6)	–0,0547 (5)	0,2871 (4)	0,4453 (3)	H (4)	–0,358	0,243	0,596
C (7)	0,0896 (6)	0,3249 (4)	0,4479 (4)	H (5)	–0,137	0,365	0,597
C (8)	0,1918 (5)	0,2920 (4)	0,3641 (3)	H (7)	0,120	0,382	0,517
C (9)	0,3411 (6)	0,3000 (5)	0,3750 (4)	H (9)	0,386	0,363	0,433
C (10)	0,4373 (5)	0,2274 (6)	0,3065 (5)	H (10)	0,540	0,259	0,307
C (11)	0,4081 (5)	0,1107 (5)	0,2395 (4)	H (11)	0,493	0,077	0,193
C (12)	0,2794 (5)	0,0397 (4)	0,2317 (4)	H (12)	0,282	–0,058	0,202
C (13)	0,1476 (4)	0,0989 (4)	0,2626 (3)	H (14)	0,025	–0,075	0,291

*) Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet. Annahmen: Abstand C–H: 1,00 Å; C–H-Bindungen auf der Bisektrix der C–C–C-Winkel.

Tabelle 3. *Anisotrope Temperaturfaktoren* *)

$$T = \exp - (b_{11} h^2 + b_{22} k^2 + b_{33} l^2 + b_{12} h k + b_{13} h l + b_{23} k l)$$

	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
C (1)	0,0138	0,0077	0,0067	0,0013	-0,0048	-0,0006
C (2)	0,0129	0,0107	0,0095	-0,0017	-0,0039	0,0019
C (3)	0,0122	0,0175	0,0093	0,0034	0,0004	0,0038
C (4)	0,0169	0,0154	0,0098	0,0118	0,0041	0,0010
C (5)	0,0211	0,0124	0,0084	0,0084	0,0005	-0,0010
C (6)	0,0186	0,0071	0,0065	0,0031	-0,0038	-0,0013
C (7)	0,0203	0,0080	0,0078	-0,0045	-0,0052	-0,0002
C (8)	0,0180	0,0085	0,0072	-0,0052	-0,0043	0,0015
C (9)	0,0176	0,0133	0,0111	-0,0116	-0,0034	0,0011
C (10)	0,0146	0,0174	0,0129	-0,0065	-0,0035	0,0101
C (11)	0,0152	0,0156	0,0122	-0,0003	0,0031	0,0060
C (12)	0,0152	0,0105	0,0089	0,0027	0,0004	0,0009
C (13)	0,0134	0,0084	0,0054	0,0009	-0,0025	0,0010
C (14)	0,0141	0,0076	0,0068	0,0001	-0,0029	-0,0010
O (1)	0,0145	0,0085	0,0063	0,0040	-0,0024	0,0005
O (2)	0,0157	0,0079	0,0068	-0,0013	-0,0025	0,0024

*) Für die Wasserstoffatome wurde ein isotroper Temperaturfaktor $B = 4,5 \text{ \AA}^2$ verwendet.

Tabelle 4. *Molekulare Geometrie*1. *Interatomare Abstände (Standardabweichungen $\times 10^{-3}$)*

C(1)–C(2)	1,394 (6)	C(10)–C(11)	1,398 (8)
C(2)–C(3)	1,385 (6)	C(11)–C(12)	1,384 (7)
C(3)–C(4)	1,405 (7)	C(12)–C(13)	1,399 (6)
C(4)–C(5)	1,386 (8)	C(13)–C(14)	1,395 (6)
C(5)–C(6)	1,388 (6)	C(14)–C(1)	1,395 (6)
C(6)–C(7)	1,390 (7)	C(1)–O(1)	1,401 (5)
C(7)–C(8)	1,387 (6)	C(6)–O(1)	1,399 (5)
C(8)–C(9)	1,395 (7)	C(13)–O(2)	1,390 (5)
C(9)–C(10)	1,385 (8)	C(8)–O(2)	1,392 (5)
		O(1) ... O(2)	2,550 (4)
C(1) ... C(6)	2,259 (5)	C(8) ... C(13)	2,249 (5)
C(1) ... C(13)	2,487 (6)	C(6) ... C(8)	2,472 (6)

2. *Bindungswinkel (Standardabweichungen) in Grad*

C(1)–C(2)–C(3)	123,6 (0,4)	C(13)–C(14)–C(1)	124,3 (0,4)
C(2)–C(3)–C(4)	127,8 (0,5)	C(14)–C(1)–C(2)	126,2 (0,4)
C(3)–C(4)–C(5)	126,0 (0,5)	C(2)–C(1)–O(1)	114,8 (0,3)
C(4)–C(5)–C(6)	124,4 (0,5)	C(14)–C(1)–O(1)	118,9 (0,3)
C(5)–C(6)–C(7)	128,1 (0,4)	C(5)–C(6)–O(1)	113,6 (0,4)
C(6)–C(7)–C(8)	125,7 (0,3)	C(7)–C(6)–O(1)	118,3 (0,4)
C(7)–C(8)–C(9)	127,3 (0,4)	C(14)–C(13)–O(2)	119,4 (0,3)
C(8)–C(9)–C(10)	124,3 (0,5)	C(12)–C(13)–O(2)	115,1 (0,3)
C(9)–C(10)–C(11)	127,0 (0,5)	C(7)–C(8)–O(2)	117,9 (0,4)
C(10)–C(11)–C(12)	127,5 (0,5)	C(9)–C(8)–O(2)	114,4 (0,4)
C(11)–C(12)–C(13)	122,3 (0,4)	C(1)–O(1)–C(6)	107,6 (0,3)
C(12)–C(13)–C(14)	125,4 (0,4)	C(8)–O(2)–C(13)	107,9 (0,3)

3. Torsionswinkel (Standardabweichungen) in Grad

C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	– 20,2 (0,8)	C(8) –C(9) –C(10)–C(11)	– 18,8 (0,8)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	– 0,2 (0,8)	C(9) –C(10)–C(11)–C(12)	– 3,3 (0,8)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	17,5 (0,8)	C(10)–C(11)–C(12)–C(13)	20,3 (0,8)
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	– 154,1 (0,5)	C(11)–C(12)–C(13)–C(14)	– 154,2 (0,5)
C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	167,6 (0,5)	C(12)–C(13)–C(14)–C(1)	169,0 (0,5)
C(6)–C(7)–C(8)–C(9)	– 164,2 (0,5)	C(13)–C(14)–C(1) –C(2)	– 166,2 (0,5)
C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	158,7 (0,5)	C(14)–C(1) –C(2) –C(3)	158,4 (0,5)

Tabelle 5. Transformation auf ein molekulares Achsensystem. Koordinaten in Å

	X	Y	Z		X	Y	Z
C(1)	– 0,0202	– 1,1756	– 1,1811	C(9)	– 0,5507	1,5996	2,3937
C(2)	– 0,5421	– 1,6167	– 2,3920	C(10)	– 0,6217	0,8150	3,5377
C(3)	– 0,5961	– 0,8406	– 3,5341	C(11)	– 0,5366	– 0,5804	3,6037
C(4)	– 0,5325	0,5665	– 3,6226	C(12)	– 0,4283	– 1,4675	2,5474
C(5)	– 0,4062	1,4459	– 2,5598	C(13)	0,0203	– 1,0767	1,2834
C(6)	0,0201	1,0825	– 1,2870	C(14)	– 0,2954	– 1,7018	0,0776
C(7)	– 0,2645	1,6991	– 0,0772	O(1)	0,8272	– 0,0620	– 1,2768
C(8)	– 0,0202	1,1701	1,1847	O(2)	0,8181	0,0633	1,2674

Diskussion. Die aus der Kleinst-Quadrate-Verfeinerung erhaltenen Atom-Lagen haben Standard-Abweichungen von etwa 0,005 Å für C und 0,003 Å für O. Innerhalb der experimentellen Fehler sind alle C–C-Bindungslängen unter sich gleich und mit einem Mittelwert von 1,392 Å stimmen sie fast genau mit dem C–C-Abstand in Benzol überein. Die Standard-Abweichung von 0,0063 Å vom Mittelwert der einzelnen Längen steht in gutem Einklang mit den aus der Kleinst-Quadrate-Verfeinerung geschätzten Standardabweichungen. (Vergleichsweise ist zu bemerken, dass in der früher untersuchten 1,6-Methano-[10]-annulen-2-carbonsäure [3] der Mittelwert der C–C-Bindungslängen im Perimeter 1,399 Å beträgt. Allerdings sind die Bindungslängen 2–3, 4–5, 7–8 und 9–10 etwas kürzer als die übrigen Perimeter-Abstände, was in der relativ grossen Standardabweichung vom Bindungslängenmittel von 0,016 Å zum Ausdruck kommt.)

Die beobachteten Bindungs- und Torsionswinkel deuten darauf hin, dass die Molekel gegenüber idealer $mm2$ (C_{2v})-Symmetrie leicht verzerrt ist. Die Differenzen zwischen den korrespondierenden Bindungswinkeln betragen bis zu 2,0° (Standardabweichung 0,7°), zwischen entsprechenden Torsionswinkeln bis zu 4,8° (0,7°). Diese Abweichungen sind vermutlich der niedrig-symmetrischen Umgebung der Molekel im Kristall zuzuschreiben.

Der Abstand zwischen den Brückenkopf-Atomen C(1) und C(6) hängt von den Torsionswinkeln um C(2)–C(3), C(3)–C(4), C(4)–C(5), den Bindungswinkeln an C(2), C(3), C(4) und C(5), sowie den Bindungslängen ab. Diese Parameter sind bei der vorliegenden Molekel fast gleich wie beim früher beschriebenen [3] 1,6-Methano-[10]-annulen, was bedeutet, dass die C(1) ... C(6) Abstände ebenfalls gleich sind. Die beobachteten Abstände betragen beim [10]-Annulen 2,26 Å, beim [14]-Annulen 2,26, bzw. 2,25 Å. Wie bereits früher diskutiert [3], erfordert ein solcher 1–6-Abstand bei den Methano-annulenen eine Verkürzung der C–CH₂-Bindung (auf 1,48 Å) sowie eine Verminderung des C–CH₂-C-Bindungswinkels (auf 99°). Da der normale C_{Ar}–O-Abstand

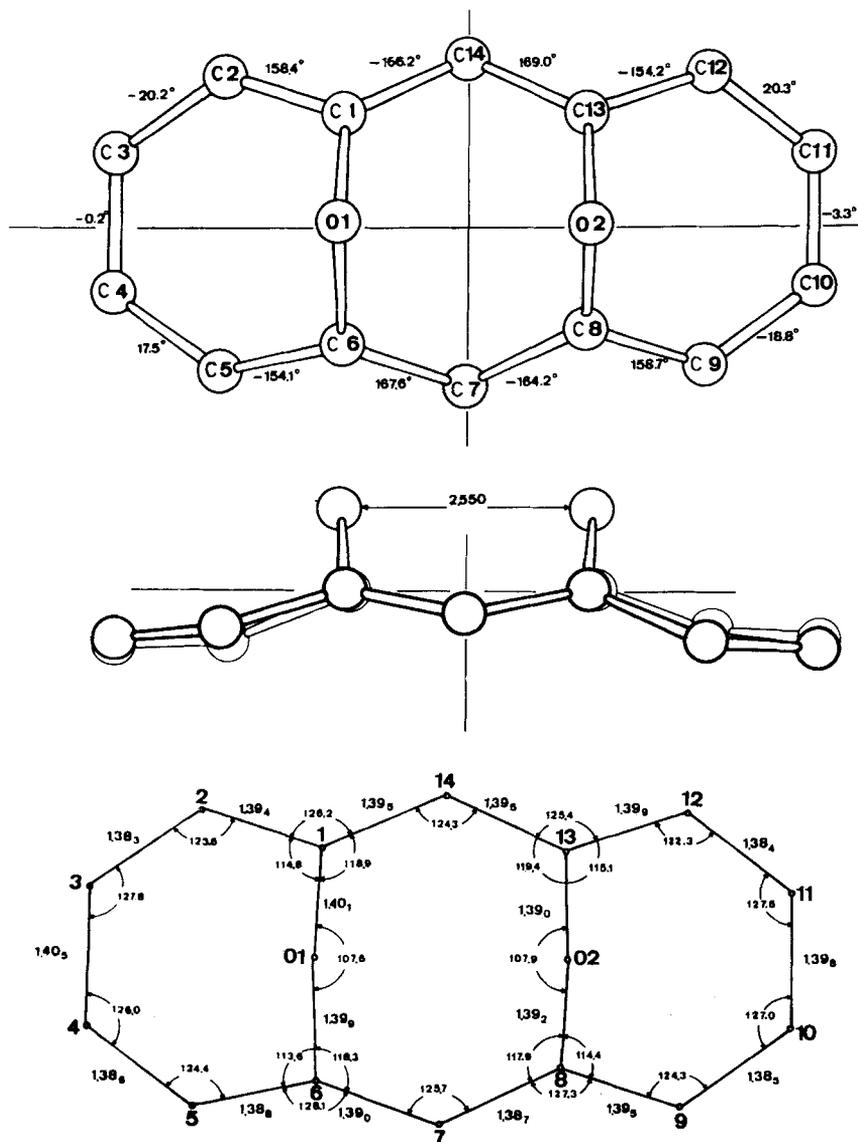


Fig. 2. Molekulare Geometrie, auf ein molekulares Achsensystem transformiert

nur 1,41 Å beträgt, ist keine Verminderung des C–O–C-Winkels erforderlich. Damit in Übereinstimmung weichen die C–O–Abstände bzw. C–O–C-Winkel (1,40 Å bzw. 108°) nicht von den normalen Werten ab.

Bezüglich einer detaillierten Diskussion der Torsionswinkel ist zunächst festzustellen, dass bei einem 14-Ring mit *mm*2-Symmetrie und festen Bindungslängen sowie -Winkeln nur zwei Torsionswinkel frei wählbar sind. Wird zusätzlich der Abstand C(1) ... C(6) festgelegt, besitzt der Ring nur noch einen Torsionsfreiheitsgrad.

Setzt man nun den Torsionswinkel um C(1)–C(14), C(6)–C(7) usw. gleich 180° , so werden die Systeme C(2) C(1) C(14) C(13) C(12) sowie C(5) C(6) C(7) C(8) C(9) planar. Bei gleichen Winkeln C(2) C(1)O, C(14) C(1)O usw. ist infolgedessen der Abstand O(1) ... O(2) genau gleich den Abständen C(1) ... C(13) und C(6) ... C(8), die mit $2,48 \text{ \AA}$ bedeutend kürzer als der VAN DER WAALS-Durchmesser von Sauerstoff, $2,80 \text{ \AA}$ sind. Diese Situation entspräche einer Abstossung zwischen O(1) und O(2), folglich sollte der erwähnte Torsionswinkel von 180° abweichen, oder die Winkel C(14) C(1)O, C(7) C(6)O usw. sollten eine Spreizung erfahren. Tatsächlich ist die Vergrößerung des O(1) ... O(2) Abstandes von $2,48$ auf $2,55 \text{ \AA}$ durch beide Effekte verwirklicht: die Torsionswinkeländerung beträgt im Mittel etwa 14° , die mittlere Aufweitung der C–C–O-Bindungswinkel etwa 2° . Die π -Elektronenenergie wird dadurch nur unwesentlich beeinflusst.

Die beiden Seitensegmente weichen ähnlich wie beim 1,6-Methano-[10]-annulen ebenfalls von der Planarität ab. Wären diese Segmente planar, so ergäbe sich eine erhebliche Änderung der Überlappungsverhältnisse der p -Orbitale von C(1) C(2) C(3), C(4) C(5) C(6) usw.; der Verdrillungswinkel ϕ_{23} wäre 0° , während für den entsprechenden Winkel ϕ_{12} etwa 45° resultierte. Tatsächlich sind beide Verdrillungswinkel mit Werten zwischen 18° und 26° annähernd gleich. Unter der Annahme, dass das Resonanzintegral β proportional $\cos \phi$ ist, erscheint die planare Konformation des Seitensegments energetisch ungünstig gegenüber der beobachteten Konformation.

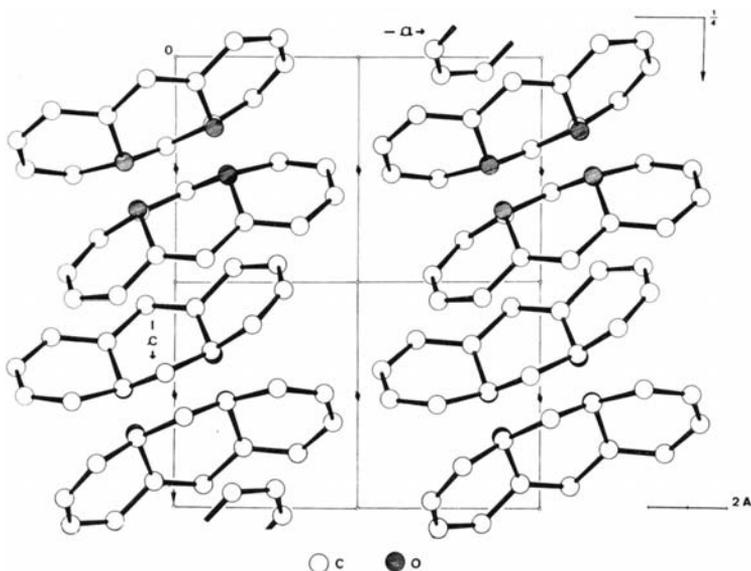


Fig. 3. Packung der Molekel in der [010]-Projektion

Die Molekel besitzt ein Dipolmoment von $3,25 \text{ D}$ [2]. Aus Fig. 3 und 4 geht hervor, dass die Packung im Kristall einer energetisch günstigen Anordnung der molekularen Dipole entspricht, indem die kürzesten intermolekularen Abstände zwischen Molekeln auftreten, die über Schraubenachsen miteinander verknüpft sind. Die kürzesten inter-

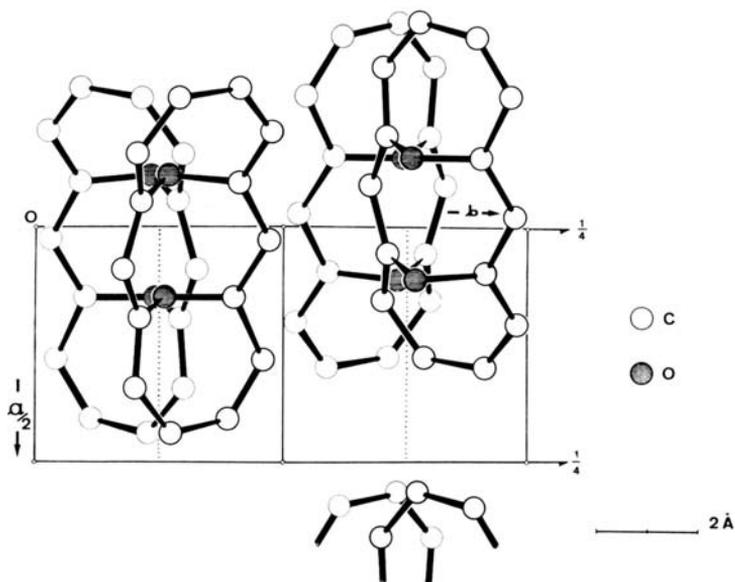


Fig. 4. Packung der Molekel in der [001]-Projektion

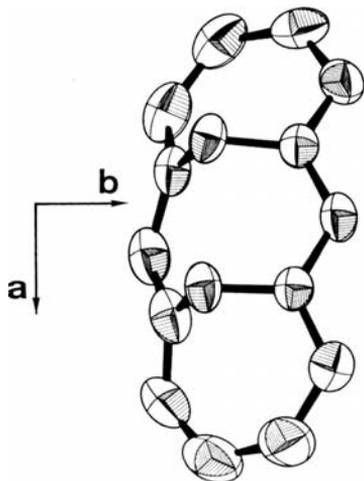


Fig. 5. Darstellung der thermischen Ellipsoiden der C- und O-Atome

Tabelle 7. Kürzeste intermolekulare Abstände zwischen Atom (a) der Molekel in x, y, z und Atom (b) der Molekeln in (c)

(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
C(2) ... O(2)	3,38 Å	$(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z})$	C(8) ... C(14)	3,59 Å	$(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z})$
C(14) ... O(1)	3,40 Å	$(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z})$	C(10) ... C(3)	3,48 Å	$(x + 1, y, z)$
C(14) ... O(2)	3,27 Å	$(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z})$	C(12) ... C(4)	3,56 Å	$(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + 1)$
C(5) ... C(1)	3,56 Å	$(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$	C(14) ... C(8)	3,59 Å	$(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z})$
C(7) ... C(13)	3,64 Å	$(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$	C(14) ... C(7)	3,62 Å	$(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z})$

molekularen Abstände liegen mehr oder weniger senkrecht zur *a*-Achse und umfassen einige C...O Abstände im Bereich 3,25–3,35 Å und einige C...C Abstände im Bereich 3,55–3,65 Å (Tab. 7). Senkrecht zur *bc*-Ebene sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen erheblich schwächer: mit Ausnahme eines einzelnen C...C Abstandes von etwa 3,5 Å, sind die kürzesten intermolekularen Abstände in dieser Richtung alle grösser als 3,8 Å. Die lockerere Packung senkrecht zur *bc*-Ebene kommt ebenfalls in der Form der thermischen Ellipsoide zum Ausdruck. Bei der Mehrzahl der Atome ist die Richtung der grössten Schwingungsamplitude annähernd parallel zu *a*-Achse (Fig. 5). Eine Ausnahme bilden lediglich die Atome C(3), C(4), C(10), C(11) mit maximaler Entfernung vom Schwerpunkt der Molekel. Gerade diese Atome sind am meisten von Rotationsbewegungen der Molekel betroffen.

Für die Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung. Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der ETH auf der CDC 1604 ausgeführt; für die Hilfe beim Durchführen dieser Rechnungen wird gedankt. Einer von uns (P.G.) ist dem italienischen CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE zu Dank verpflichtet für die Gewährung eines NATO-Stipendiums.

SUMMARY

Crystals of 1,6-8,13-bis-oxido-[14]-annulene are monoclinic, $a = 9,29$, $b = 9,74$, $c = 11,46$ Å, $\beta = 90,0^\circ$, space group $P 2_1/c$, with 4 molecules in the unit cell. The structure has been solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares analysis of three-dimensional intensity data. The *cis*-configuration of the two oxygen bridges is confirmed, and the observed molecular parameters are in full accord with the aromatic properties of the molecule.

Laboratorium für organische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. VOGEL, M. BISKUP, A. VOGEL & H. GÜNTHER, *Angew. Chem.* **78**, 755 (1966).
 - [2] Siehe E. VOGEL & H. GÜNTHER, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967), für weitere Literatur.
 - [3] M. DOBLER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **48**, 1429 (1965).
 - [4] A. J. C. WILSON, *Nature* **150**, 152 (1942).
-