

Die Molekül- und Kristallstruktur des Bis[propylthioacetals] des 2,4-Dioxo-3-[1,3],6^o-[1,3,4,6],9^u-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphanes

Julius C. Schuster und Horst Völlenkne*

Institut für physikalische Chemie,
Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 14. November 1977. Angenommen 16. Dezember 1977)

The Molecular and Crystal Structure of the Bis[propylthioacetale] of 2,4-Dioxo-3-[1,3],6^u-[1,3,4,6],9^u-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphane

The crystal structure of the Bis[propylthioacetale] of 2,4-Dioxo-3-[1,3],6^u-[1,3,4,6],9^u-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphane has been determined by three-dimensional X-ray data (4312 reflections) and refined to an *R*-value of 0.035. The cell constants of the triclinic cell (*P* 1) are: *a* = 13.598 Å, *b* = 11.195 Å, *c* = 10.280 Å, α = 77.21°, β = 69.23°, γ = 71.51°. The shape of the central benzene ring is found to be chair-like, the two terminal benzene rings boat-like.

Einleitung

Über die Molekül- und Kristallstrukturen der Analoga des [2.2]Metacyclophanes mit drei Benzolringen existiert nur wenig Literatur (Abb. 1). Die Starrheit des Molekülgerüsts bedingt die Existenz zweier stabiler Isomerer, die sich durch die „Stapelung“ der Benzolringe voneinander unterscheiden, was wiederum eine unterschiedliche Deformation der Benzolringe zur Folge hat¹. Vor kurzem erschien eine röntgenographische Arbeit über ein derartiges Metacyclophananalogon mit drei Benzolringen, und zwar das 3-[1,3],6^o-[1,3,4,6],9^u-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphan (**II** in Abb. 1)².

Mit der vorliegenden Röntgenstrukturanalyse sollen die mit indirekten Methoden gewonnenen Daten über die Konformation des Bis[propylthioacetals] des 2,4-Dioxo-3-[1,3],6^o-[1,3,4,6],9^o-[1,3]tri-

* Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich.

benzaspiro[5.5]undecaphanes (**III** in Abb. 1)³ überprüft werden, da keine nennenswerte Änderung der Geometrie beim Übergang in den festen Aggregatzustand zu erwarten ist.

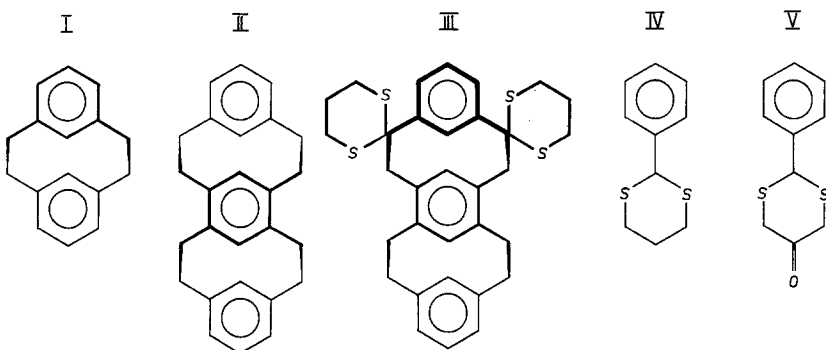


Abb. 1. Schematische Darstellung der Verbindungen: [2.2]Metacyclophan (**I**), 3-[1,3],6°-[1,3,4,6],9°-[1,3]-tribenzaspiro[5.5]undecaphan (**II**), Bis[propylen-thioacetal] des 2,4-Dioxo-3-[1,3],6°-[1,3,4,6],9°-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphanes (**III**), 2-Phenyl-1,3-dithian (**IV**) und 2-Phenyl-1,3-dithian-5-on (**V**)

Experimentelles

Die Verbindung **III** wurde von *H. Lehner* hergestellt¹. Der untersuchte Kristall war ein farbloses, durchsichtiges Prisma mit den Abmessungen $0,95 \times 0,35 \times 0,15$ mm. Die röntgenographischen Messungen wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) durchgeführt. Die in Tab. 1 enthaltene triklin Elementarzelle wurde durch *Dirichlet*-reduktion und die Gitterparameter durch *Least-Squares*-Ausgleich erhalten.

Tabelle 1. *Kristallographische Daten für Tribenzaspiroundecaphan (III)*

Triklin	$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{S}_4$
Raumgruppe $P\bar{1}$	M. G. = 546,88
$a = 13,598$ (1) Å	$V = 1377,14$ Å ³
$b = 11,195$ (1) Å	$Z = 2$
$c = 10,280$ (1) Å	$D_{R0} = 1,259$ g/cm ³
$\alpha = 77,21$ (1)°	$F_{(000)} = 580$
$\beta = 69,23$ (1)°	
$\gamma = 71,51$ (1)°	

Die Intensitäten der einzelnen Reflexe wurden im Bereich bis $\Theta = 16^\circ$ durch ω -Scans und darüber bis $\Theta = 24^\circ$ durch $\Theta/2\Theta$ -Scans mit einer konstanten Scanbreite von $\omega = 1^\circ$ gemessen. Es wurden 4312 unabhängige

Reflexe vermessen, von denen 3695 größer als $3\sigma(I)$ waren. Die Intensitäten wurden mit Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert, eine Absorptionskorrektur erwies sich als nicht erforderlich ($\mu R = 0,09$).

Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur

Die Struktur wurde mit Hilfe des Programmsystems MULTAN 74⁴ gelöst. Der statistische Zentrumstest des Programmes NORMAL führte ziemlich eindeutig auf die Raumgruppe $P1$. Für die 400 stärksten E -Werte ($> 1,66$) wurden mit Hilfe von 2000 Phasenbeziehungen 16 Vorzeichensätze berechnet. Aus der E -Synthese, die aus dem Vorzeichensatz mit der höchsten „Figure of Merit“ hervorging, ergaben sich die Positionen aller vier Schwefelatome und von 24 der 32 Kohlenstoffatome.

Die weiteren Rechnungen erfolgten mit Programmen des X-RAY Systems⁵. Aus einer Strukturfaktorrechnung mit nachfolgender Fouriersynthese ergaben sich die Lagen der restlichen C-Atome. Die Atomformfaktoren stammten von *D. T. Cromer et al.*⁶ (C, S) bzw. von *R. F. Stewart et al.*⁷ (H), wobei wegen der großen Anzahl von freien Parametern die Matrix der Normalgleichungen diagonal geblockt werden mußte. In den einzelnen Blöcken waren jeweils die freien Parameter eines Atoms zusammengefaßt. Als Gewicht für die 3695 beobachteten Reflexe wurde jeweils $1/\sigma(I)$ eingesetzt. Fünf Zyklen mit isotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome und anisotropen Temperaturfaktoren für die S-Atome führten auf einen R -Wert von 0,105.

Eine nun folgende Differenz-Fouriersynthese ließ bereits 30 der 34 Wasserstoffatome deutlich erkennen. Startwerte für die restlichen H-Atome wurden rein geometrisch abgeleitet. In den folgenden Rechnungen wurden die Parameter der H-Atome jeweils in einem Block mit den Parametern des unmittelbar gebundenen C-Atoms verfeinert.

Zwei Zyklen der Verfeinerung, wobei für die Temperaturfaktoren der H-Atome ein konstanter Wert von $U = 0,07$ eingesetzt wurde, brachten einen R -Wert von 0,063. Nun wurden für zwei Zyklen die Atompositionen festgehalten und nur die Temperaturfaktoren, und zwar S- und C-Atome anisotrop, H-Atome isotrop verfeinert ($R = 0,041$). Die gleichzeitige Verfeinerung aller Parameter in drei abschließenden Zyklen ergab einen R -Wert von 0,035. Die Atomparameter sind in Tab. 2 enthalten.

Diskussion der Ergebnisse

Die Resultate der Kristallstrukturanalyse bestätigen die Aussagen von *H. Keller* u. a.³ über die Molekülgeometrie von **III**. Die Numerierung der C- und S-Atome sowie Bindungsabstände und Bindungswinkel gehen aus Abb. 2 hervor. Eine komplette Liste der Bindungsabstände und Bindungswinkel enthält Tab. 3.

Wie aus Abb. 3 deutlich hervorgeht, liegen die beiden äußeren Benzolringe in Wannenform vor, der mittlere jedoch in einer Sesselform, wie es von *H. Lehner* für den Kohlenwasserstoff (dem *o-o*-Konformer von **II**) erstmals vorgeschlagen¹ und nach Isomerisierungs-gleichgewichtsmessungen von *H. Keller* u. a.⁸ gefordert wurde. Wie auf Grund konformationsanalytischer Untersuchungen³ vorhergesagt, ist die vom mittleren Ring gebildete Sesselform stark asymmetrisch, wobei

Tabelle 2. Atomparameter und Temperaturkoeffizienten ($\cdot 10^2$) für Tribenzspiroundecaphan (III)

Atom	x	y	z	B_{11} bzw. B	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C (1)	0,368 (1)	0,686 (1)	0,784 (1)	248	338	308	-87	-77	-73
H (11)	0,425 (2)	0,641 (2)	0,847 (2)	494					
H (12)	0,402 (2)	0,742 (2)	0,693 (2)	274					
C (2)	0,259 (1)	0,765 (1)	0,879 (1)	258	261	277	-98	-75	-31
S (21)	0,214 (1)	0,660 (1)	1,040 (1)	305	340	240	-88	-101	-9
C (22)	0,098 (1)	0,772 (1)	1,140 (1)	340	589	312	-57	-67	-136
H (221)	0,038 (2)	0,806 (2)	1,085 (2)	602					
H (222)	0,075 (2)	0,714 (2)	1,222 (2)	411					
C (23)	0,125 (1)	0,882 (1)	1,172 (1)	460	647	458	17	-134	-317
H (231)	0,051 (2)	0,940 (2)	1,233 (2)	652					
H (232)	0,178 (2)	0,845 (2)	1,228 (2)	684					
C (24)	0,170 (1)	0,968 (1)	1,040 (1)	480	427	694	37	-247	-300
H (241)	0,103 (2)	1,001 (2)	1,005 (2)	721					
H (242)	0,189 (2)	1,049 (2)	1,060 (2)	638					
S (25)	0,297 (1)	0,891 (1)	0,922 (1)	413	341	444	-145	-184	-94
C (31)	0,176 (1)	0,817 (1)	0,797 (1)	237	269	249	-52	-63	-63
C (32)	0,115 (1)	0,738 (1)	0,795 (1)	213	232	201	-36	-36	-21
H (32)	0,114 (1)	0,677 (1)	0,861 (1)	274					
C (33)	0,074 (1)	0,753 (1)	0,683 (1)	171	222	211	-18	-47	-25
C (34)	0,081 (1)	0,860 (1)	0,586 (1)	270	293	306	-37	-115	-12
H (34)	0,053 (1)	0,861 (1)	0,503 (1)	431					
C (35)	0,133 (1)	0,946 (1)	0,596 (1)	432	275	379	-108	-172	65
H (35)	0,154 (1)	1,015 (1)	0,508 (1)	420					
C (36)	0,182 (1)	0,923 (1)	0,700 (1)	395	254	378	-121	-149	-4
H (36)	0,213 (1)	0,988 (1)	0,706 (1)	500					
C (4)	0,053 (1)	0,639 (1)	0,651 (1)	219	242	234	-46	-89	-11
S (41)	0,005 (1)	0,530 (1)	0,806 (1)	221	252	290	-57	-92	21
C (42)	-0,124 (1)	0,633 (1)	0,893 (1)	229	357	319	-48	-19	-20
H (421)	-0,115 (2)	0,703 (2)	0,917 (2)	347					
H (422)	-0,149 (2)	0,580 (2)	0,980 (2)	470					
C (43)	-0,204 (1)	0,682 (1)	0,810 (1)	228	474	447	-64	-89	-7

h	k	l	h^2	k^2	l^2	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$h^2 + k^2$	$h^2 + l^2$	$k^2 + l^2$	$h^2 + k^2 - l^2$	$h^2 - k^2 + l^2$	$h^2 - k^2 - l^2$
H (431)	—	0,212 (2)	—	0,044 (4)	0,088 (8)	0,044 (4)	0,212 (2)	0,044 (4)	0,044 (4)	0,088 (8)	0,044 (4)	0,044 (4)	0,088 (8)
H (432)	—	0,224 (2)	—	0,050 (4)	0,100 (8)	0,050 (4)	0,224 (2)	0,050 (4)	0,050 (4)	0,100 (8)	0,050 (4)	0,050 (4)	0,100 (8)
C (44)	—	0,165 (1)	—	0,027 (2)	0,054 (4)	0,027 (2)	0,165 (1)	0,027 (2)	0,027 (2)	0,054 (4)	0,027 (2)	0,027 (2)	0,054 (4)
H (441)	—	0,149 (2)	—	0,022 (4)	0,044 (8)	0,022 (4)	0,149 (2)	0,022 (4)	0,022 (4)	0,044 (8)	0,022 (4)	0,022 (4)	0,044 (8)
H (442)	—	0,218 (2)	—	0,047 (4)	0,094 (8)	0,047 (4)	0,218 (2)	0,047 (4)	0,047 (4)	0,094 (8)	0,047 (4)	0,047 (4)	0,094 (8)
S (45)	—	0,044 (1)	—	0,018 (2)	0,036 (4)	0,018 (2)	0,044 (1)	0,018 (2)	0,018 (2)	0,036 (4)	0,018 (2)	0,018 (2)	0,036 (4)
C (5)	—	0,163 (1)	—	0,027 (2)	0,054 (4)	0,027 (2)	0,163 (1)	0,027 (2)	0,027 (2)	0,054 (4)	0,027 (2)	0,027 (2)	0,054 (4)
H (51)	—	0,139 (2)	—	0,019 (4)	0,038 (8)	0,019 (4)	0,139 (2)	0,019 (4)	0,019 (4)	0,038 (8)	0,019 (4)	0,019 (4)	0,038 (8)
H (52)	—	0,179 (2)	—	0,032 (4)	0,064 (8)	0,032 (4)	0,179 (2)	0,032 (4)	0,032 (4)	0,064 (8)	0,032 (4)	0,032 (4)	0,064 (8)
C (61)	—	0,351 (1)	—	0,123 (2)	0,246 (4)	0,123 (2)	0,351 (1)	0,123 (2)	0,123 (2)	0,246 (4)	0,123 (2)	0,123 (2)	0,246 (4)
C (62)	—	0,295 (1)	—	0,087 (2)	0,174 (4)	0,087 (2)	0,295 (1)	0,087 (2)	0,087 (2)	0,174 (4)	0,087 (2)	0,087 (2)	0,174 (4)
H (62)	—	0,281 (1)	—	0,079 (2)	0,158 (4)	0,079 (2)	0,281 (1)	0,079 (2)	0,079 (2)	0,158 (4)	0,079 (2)	0,079 (2)	0,158 (4)
C (63)	—	0,248 (1)	—	0,062 (2)	0,124 (4)	0,062 (2)	0,248 (1)	0,062 (2)	0,062 (2)	0,124 (4)	0,062 (2)	0,062 (2)	0,124 (4)
C (64)	—	0,271 (1)	—	0,073 (2)	0,146 (4)	0,073 (2)	0,271 (1)	0,073 (2)	0,073 (2)	0,146 (4)	0,073 (2)	0,073 (2)	0,146 (4)
C (65)	—	0,331 (1)	—	0,110 (2)	0,220 (4)	0,110 (2)	0,331 (1)	0,110 (2)	0,110 (2)	0,220 (4)	0,110 (2)	0,110 (2)	0,220 (4)
H (65)	—	0,354 (1)	—	0,125 (2)	0,250 (4)	0,125 (2)	0,354 (1)	0,125 (2)	0,125 (2)	0,250 (4)	0,125 (2)	0,125 (2)	0,250 (4)
C (66)	—	0,376 (1)	—	0,141 (2)	0,282 (4)	0,141 (2)	0,376 (1)	0,141 (2)	0,141 (2)	0,282 (4)	0,141 (2)	0,141 (2)	0,282 (4)
C (7)	—	0,258 (1)	—	0,067 (2)	0,134 (4)	0,067 (2)	0,258 (1)	0,067 (2)	0,067 (2)	0,134 (4)	0,067 (2)	0,067 (2)	0,134 (4)
H (71)	—	0,252 (2)	—	0,063 (4)	0,126 (8)	0,063 (4)	0,252 (2)	0,063 (4)	0,063 (4)	0,126 (8)	0,063 (4)	0,063 (4)	0,126 (8)
H (72)	—	0,196 (2)	—	0,039 (4)	0,078 (8)	0,039 (4)	0,196 (2)	0,039 (4)	0,039 (4)	0,078 (8)	0,039 (4)	0,039 (4)	0,078 (8)
C (8)	—	0,366 (1)	—	0,134 (2)	0,268 (4)	0,134 (2)	0,366 (1)	0,134 (2)	0,134 (2)	0,268 (4)	0,134 (2)	0,134 (2)	0,268 (4)
H (81)	—	0,350 (2)	—	0,123 (4)	0,246 (8)	0,123 (4)	0,350 (2)	0,123 (4)	0,123 (4)	0,246 (8)	0,123 (4)	0,123 (4)	0,246 (8)
H (82)	—	0,387 (2)	—	0,150 (4)	0,300 (8)	0,150 (4)	0,387 (2)	0,150 (4)	0,150 (4)	0,300 (8)	0,150 (4)	0,150 (4)	0,300 (8)
C (91)	—	0,462 (1)	—	0,170 (2)	0,340 (4)	0,170 (2)	0,462 (1)	0,170 (2)	0,170 (2)	0,340 (4)	0,170 (2)	0,170 (2)	0,340 (4)
C (92)	—	0,510 (1)	—	0,261 (2)	0,522 (4)	0,261 (2)	0,510 (1)	0,261 (2)	0,261 (2)	0,522 (4)	0,261 (2)	0,261 (2)	0,522 (4)
H (92)	—	0,494 (1)	—	0,246 (2)	0,492 (4)	0,246 (2)	0,494 (1)	0,246 (2)	0,246 (2)	0,492 (4)	0,246 (2)	0,246 (2)	0,492 (4)
C (93)	—	0,566 (1)	—	0,320 (2)	0,640 (4)	0,320 (2)	0,566 (1)	0,320 (2)	0,320 (2)	0,640 (4)	0,320 (2)	0,320 (2)	0,640 (4)
C (94)	—	0,591 (1)	—	0,349 (2)	0,698 (4)	0,349 (2)	0,591 (1)	0,349 (2)	0,349 (2)	0,698 (4)	0,349 (2)	0,349 (2)	0,698 (4)
H (94)	—	0,628 (1)	—	0,394 (2)	0,788 (4)	0,394 (2)	0,628 (1)	0,394 (2)	0,394 (2)	0,788 (4)	0,394 (2)	0,394 (2)	0,788 (4)
C (95)	—	0,554 (1)	—	0,308 (2)	0,616 (4)	0,308 (2)	0,554 (1)	0,308 (2)	0,308 (2)	0,616 (4)	0,308 (2)	0,308 (2)	0,616 (4)
H (95)	—	0,562 (1)	—	0,316 (2)	0,632 (4)	0,316 (2)	0,562 (1)	0,316 (2)	0,316 (2)	0,632 (4)	0,316 (2)	0,316 (2)	0,632 (4)
C (96)	—	0,488 (1)	—	0,236 (2)	0,472 (4)	0,236 (2)	0,488 (1)	0,236 (2)	0,236 (2)	0,472 (4)	0,236 (2)	0,236 (2)	0,472 (4)
H (96)	—	0,456 (1)	—	0,207 (2)	0,414 (4)	0,207 (2)	0,456 (1)	0,207 (2)	0,207 (2)	0,414 (4)	0,207 (2)	0,207 (2)	0,414 (4)
C (10)	—	0,576 (1)	—	0,331 (2)	0,662 (4)	0,331 (2)	0,576 (1)	0,331 (2)	0,331 (2)	0,662 (4)	0,331 (2)	0,331 (2)	0,662 (4)
H (101)	—	0,639 (2)	—	0,407 (4)	0,814 (8)	0,407 (4)	0,639 (2)	0,407 (4)	0,407 (4)	0,814 (8)	0,407 (4)	0,407 (4)	0,814 (8)
H (102)	—	0,584 (2)	—	0,341 (4)	0,682 (8)	0,341 (4)	0,584 (2)	0,341 (4)	0,341 (4)	0,682 (8)	0,341 (4)	0,341 (4)	0,682 (8)
C (11)	—	0,468 (1)	—	0,217 (2)	0,434 (4)	0,217 (2)	0,468 (1)	0,217 (2)	0,217 (2)	0,434 (4)	0,217 (2)	0,217 (2)	0,434 (4)
H (111)	—	0,459 (2)	—	0,212 (4)	0,424 (8)	0,212 (4)	0,459 (2)	0,212 (4)	0,212 (4)	0,424 (8)	0,212 (4)	0,212 (4)	0,424 (8)
H (122)	—	0,482 (2)	—	0,232 (4)	0,464 (8)	0,232 (4)	0,482 (2)	0,232 (4)	0,232 (4)	0,464 (8)	0,232 (4)	0,232 (4)	0,464 (8)

Tabelle 3. Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad) für Tribenzaspiroindecaphan (III); chemisch gleichwertige aber kristallographisch unabhängige Größen stehen nebeneinander in einer Zeile

C (35)—C (36)	1,39 (1)	C (35)—C (34)	1,40 (1)
C (36)—C (31)	1,38 (1)	C (34)—C (33)	1,38 (1)
C (31)—C (32)	1,40 (1)	C (33)—C (32)	1,40 (1)
C (31)—C (2)	1,53 (1)	C (33)—C (4)	1,52 (1)
C (2)—S (21)	1,83 (1)	C (4)—S (41)	1,83 (1)
S (21)—C (22)	1,80 (1)	S (41)—C (42)	1,81 (1)
C (22)—C (23)	1,52 (1)	C (42)—C (43)	1,52 (1)
C (23)—C (24)	1,53 (1)	C (43)—C (44)	1,51 (1)
C (24)—S (25)	1,80 (1)	C (44)—S (45)	1,81 (1)
S (25)—C (2)	1,83 (1)	S (45)—C (4)	1,84 (1)
C (2)—C (1)	1,57 (1)	C (4)—C (5)	1,58 (1)
C (1)—C (61)	1,52 (1)	C (5)—C (63)	1,51 (1)
C (62)—C (61)	1,39 (1)	C (62)—C (63)	1,40 (1)
C (61)—C (66)	1,42 (1)	C (63)—C (64)	1,41 (1)
C (66)—C (65)	1,40 (1)	C (64)—C (65)	1,39 (1)
C (66)—C (11)	1,50 (1)	C (64)—C (7)	1,51 (1)
C (11)—C (10)	1,57 (1)	C (7)—C (8)	1,58 (1)
C (10)—C (93)	1,51 (1)	C (8)—C (91)	1,51 (1)
C (92)—C (93)	1,38 (1)	C (92)—C (91)	1,40 (1)
C (93)—C (94)	1,40 (1)	C (91)—C (96)	1,40 (1)
C (94)—C (95)	1,40 (1)	C (96)—C (95)	1,37 (1)
C (34)—C (35)—C (36) 120,3 (5)			
C (35)—C (36)—C (31)	120,2 (6)	C (35)—C (34)—C (33)	120,7 (6)
C (36)—C (31)—C (32)	118,7 (5)	C (34)—C (33)—C (32)	117,7 (5)
C (31)—C (32)—C (33) 121,4 (4)			
C (36)—C (31)—C (2)	120,7 (5)	C (34)—C (33)—C (4)	120,9 (5)
C (32)—C (31)—C (2)	118,6 (4)	C (32)—C (33)—C (4)	117,7 (5)
C (31)—C (2)—S (21)	113,6 (4)	C (33)—C (4)—S (41)	113,8 (3)
C (31)—C (2)—S (25)	104,7 (4)	C (33)—C (4)—S (45)	105,5 (4)
S (25)—C (2)—S (21)	109,3 (3)	S (45)—C (4)—S (41)	109,0 (3)
C (2)—S (21)—C (22)	100,3 (2)	C (4)—S (41)—C (42)	99,9 (3)
S (21)—C (22)—C (23)	114,7 (5)	S (41)—C (42)—C (43)	114,5 (4)
C (22)—C (23)—C (24)	113,0 (6)	C (42)—C (43)—C (44)	113,3 (6)
C (23)—C (24)—S (25)	114,0 (4)	C (43)—C (44)—S (45)	114,1 (4)
C (24)—S (25)—C (2)	101,0 (3)	C (44)—S (45)—C (4)	99,9 (3)
S (21)—C (2)—C (1)	107,7 (3)	S (41)—C (4)—C (5)	106,6 (3)
S (25)—C (2)—C (1)	104,7 (4)	S (45)—C (4)—C (5)	105,5 (4)
C (31)—C (2)—C (1)	108,8 (4)	C (33)—C (4)—C (5)	108,8 (4)
C (2)—C (1)—C (61)	111,6 (5)	C (4)—C (5)—C (63)	110,9 (4)
C (1)—C (61)—C (62)	117,7 (4)	C (5)—C (63)—C (62)	117,6 (4)
C (1)—C (61)—C (66)	122,9 (5)	C (5)—C (63)—C (64)	124,1 (5)
C (61)—C (62)—C (63) 123,4 (4)			
C (62)—C (61)—C (66)	118,6 (6)	C (62)—C (63)—C (64)	117,6 (5)
C (61)—C (66)—C (65)	117,1 (5)	C (63)—C (64)—C (65)	118,7 (5)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	C(66)—C(65)—C(64)	123,9 (4)		
C(61)—C(66)—C(11)	123,1 (5)		C(63)—C(64)—C(7)	122,8 (5)
C(65)—C(66)—C(11)	117,8 (4)		C(65)—C(64)—C(7)	117,0 (4)
C(66)—C(11)—C(10)	109,2 (5)		C(64)—C(7)—C(8)	108,6 (5)
C(11)—C(10)—C(93)	109,9 (5)		C(7)—C(8)—C(91)	110,5 (5)
C(10)—C(93)—C(92)	119,4 (5)		C(8)—C(91)—C(92)	120,4 (5)
C(10)—C(93)—C(94)	120,7 (6)		C(8)—C(91)—C(96)	120,5 (6)
	C(93)—C(92)—C(91)	122,1 (5)		
C(92)—C(93)—C(94)	118,4 (6)		C(92)—C(91)—C(96)	117,5 (6)
C(93)—C(94)—C(95)	119,8 (7)		C(91)—C(96)—C(95)	120,8 (7)
	C(94)—C(95)—C(96)	120,5 (6)		

die den Dithianringen abgewandte Seite weniger von der Planarität — bezogen auf die Ebene durch die Atome C(61)—C(63)—C(64)—C(66) — abweicht ($5,1^\circ$) als die den Dithianringen zugewandte Seite ($7,3^\circ$) (Abb. 3). Die Deformation der Benzolringe zeigt sich auch an der Abweichung der Bindungswinkel von 120° und nimmt von den beiden äußeren Ringen zum mittleren Ring hin zu (Tab. 3, Abb. 2).

Bei den C—C-Bindungsabständen in den Benzolringen (Tab. 3, Abb. 2) lassen sich keine signifikanten Änderungen gegenüber dem freien Benzol feststellen. Die C—H-Bindungsabstände betragen im Mittel für die an aromatische C-Atome gebundene H-Atome $1,01 \text{ \AA}$, für H-Atome an den Brücken-C-Atomen $1,03 \text{ \AA}$.

Der über die Dithian-substituierten Brücken gebundene äußere Benzolring ist gegenüber dem mittleren Benzolring um $17,5^\circ$ verkippt, während der andere äußere Benzolring mit dem mittleren nahezu koplanar ist* (Abb. 3). Das Auftreten einer Verkipfung der Benzolringebenen zueinander in substituierten zwei- und mehrfachgeschichteten Metacyclophanen haben aus NMR-Daten und der Ringstromtheorie E. Langer u. a.⁹, mit dem Isokonformationskonzept H. Lehner¹⁰ sowie aus Betrachtungen über „Non-bonded Interactions“ C. Glotzmann u. a.¹¹ gefolgert; deren Resultate stehen mit den hier gefundenen in gutem Einklang. Diese Ringverkipfung beeinflusst die kürzesten Abstände benachbarter Benzolringe kaum: sie sind mit $2,604 \text{ \AA}$ für C(32)—C(62) und $2,588 \text{ \AA}$ für C(65)—C(92) nur geringfügig kürzer als die analogen Abstände in **I** mit $2,633 \text{ \AA}$ bzw. **II** mit $2,673 \text{ \AA}$ ².

* Als Ebenen der Benzolringe wurden die Ausgleichsebenen durch C(31)—C(33)—C(34)—C(36), C(61)—C(63)—C(64)—C(66) bzw. C(91)—C(93)—C(94)—C(96) benützt.

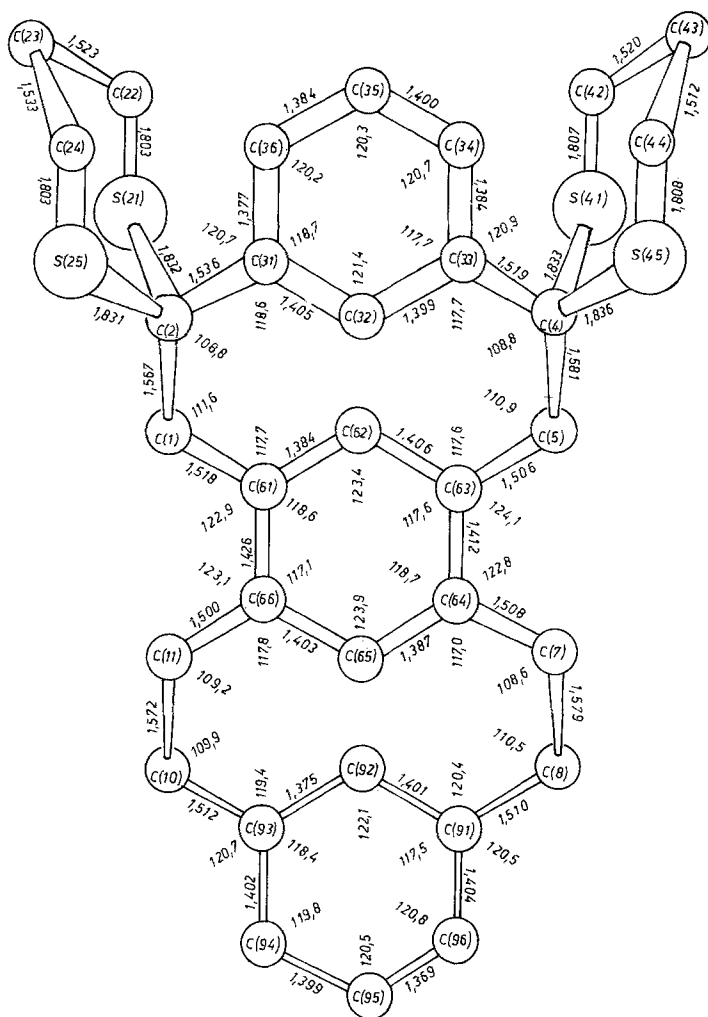


Abb. 2. Projektion des Tribenzaspiroundecaphanes (III) auf die Ebene C(61)—C(63)—C(64)—C(66) mit Bindungsabständen (Å) und Bindungswinkeln (Grad)

Die Winkel, die die Bindungen Ring-C-Atom—Brücken-C-Atom mit den jeweiligen Benzolringebenen einschließen, sind am mittleren Ring deutlich geringer als an den äußeren Ringen (Tab. 4). Ähnlich wie in I und II² sind die C—C-Abstände zwischen zwei Brücken-Atomen gegenüber der C—C-Einfachbindung um 0,034 Å größer, ohne Unter-

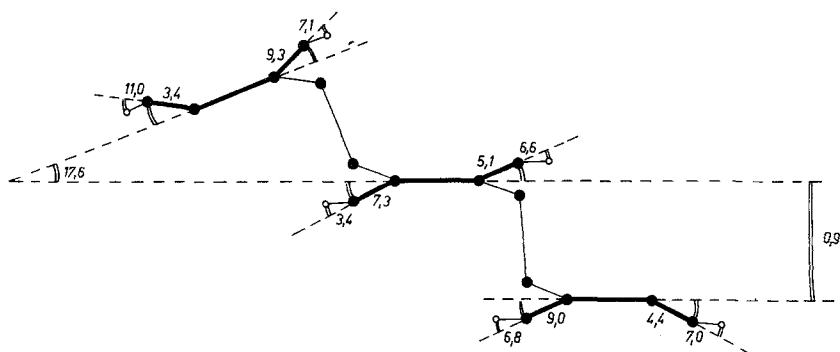


Abb. 3. Darstellung der Abweichung von der Planarität der einzelnen Benzolringe und ihrer Verkipfung zueinander für Tribenzaspiroundecaphan (III); Projektion entlang dem Vektor durch die Halbierungspunkte der Verbindungslinien C(61)—C(66) und C(63)—C(64) (Winkelangaben in Grad)

Tabelle 4. Winkel zwischen den Benzolringebenen und den Bindungen Ring-C-Atom—Brücken-C-Atom (Grad)

Ringebene, gelegt durch	Bindung	Winkel
C(31)—C(33)—C(34)—C(36)	C(31)—C(2)	18,9
	C(33)—C(4)	18,1
C(61)—C(63)—C(64)—C(66)	C(61)—C(5)	4,4
	C(63)—C(1)	4,9
	C(64)—C(11)	6,4
	C(66)—C(7)	5,4
C(91)—C(93)—C(94)—C(96)	C(91)—C(8)	17,0
	C(93)—C(10)	16,7

Tabelle 5. Torsionswinkel der Brücken-C-Atome (Grad)

C(36)—C(31)—C(2)—C(1)	79,2	C(34)—C(33)—C(4)—C(5)	78,6
C(32)—C(31)—C(2)—C(1)	84,6	C(32)—C(33)—C(4)—C(5)	85,0
C(31)—C(2)—C(1)—C(61)	61,6	C(33)—C(4)—C(5)—C(63)	61,9
C(2)—C(1)—C(61)—C(62)	72,1	C(4)—C(5)—C(63)—C(62)	72,3
C(2)—C(1)—C(61)—C(66)	81,9	C(4)—C(5)—C(63)—C(64)	82,5
C(61)—C(66)—C(11)—C(10)	85,8	C(63)—C(64)—C(7)—C(8)	85,7
C(65)—C(66)—C(11)—C(10)	78,5	C(65)—C(64)—C(7)—C(8)	79,8
C(66)—C(11)—C(10)—C(93)	62,1	C(64)—C(7)—C(8)—C(91)	61,5
C(11)—C(10)—C(93)—C(92)	78,8	C(7)—C(8)—C(91)—C(92)	77,6
C(11)—C(10)—C(93)—C(94)	85,9	C(7)—C(8)—C(91)—C(96)	87,2

Tabelle 6. *Vergleich der Bindungsabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel in verschiedenen zyklischen 1,3-Dithianen*

Bindungsabstände (Å)	Verbindung		
	III*	V	IV
C (1)—S (1)	1,832	1,813	1,80
S (1)—C (2)	1,805	1,818	1,83
C (2)—C (3)	1,522	1,496	1,46
C (3)—C (4)	1,523	1,494	1,51
C (4)—S (2)	1,805	1,812	1,81
S (2)—C (1)	1,833	1,813	1,79
Bindungswinkel (Grad)	Verbindung		
	III	V	IV
S (2)—C (1)—S (1)	109,2	112,7	115,2
C (1)—S (1)—C (2)	100,1	99,3	99,2
S (1)—C (2)—C (3)	114,6	111,0	116,1
C (2)—C (3)—C (4)	113,2	117,1	116,5
C (3)—C (4)—S (2)	114,1	111,0	114,9
C (4)—S (2)—C (1)	100,5	99,7	100,9
Torsionswinkel (Grad)	Verbindung		
	III	V	IV
S (2)—C (1)—S (1)—C (2)	61,3	60,8	56,9
C (1)—S (1)—C (2)—C (3)	60,8	58,8	56,1
S (1)—C (2)—C (3)—C (4)	64,0	68,9	62,5
C (2)—C (3)—C (4)—S (2)	63,3	68,6	60,7
C (3)—C (4)—S (2)—C (1)	59,7	58,4	53,6
C (4)—S (2)—C (1)—S (1)	61,5	60,8	57,0

* Beide Ringe gemittelt: C (1)—S (1) aus C (2)—S (21) und C (4)—S (41) usw.

schied ob diese Brücken substituiert sind oder nicht. Die Torsionswinkel der Brücken sind in Tab. 5 enthalten.

Die Dithianringe liegen in „*quasi axial-gonaler*“ Konformation vor (Abb. 2) im Einklang mit den NMR-Ergebnissen von *E. Langer* u. a.¹². Die Bindungsabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind ähnlich jenen von 2-Phenyl-1,3-dithian **IV**¹³ bzw. 2-Phenyl-1,3-dithian-5-on **V**¹⁴ (Tab. 6).

Die berechneten intermolekularen Abstände entsprechen durchwegs den zu erwartenden *van der Waals* Abständen.

Dank

Unser Dank gilt Dr. *H. Lehner* für die Überlassung der Kristalle. Dr. *E. Langer*, Dr. *H. Keller*, Dr. *Ch. Krieger* und Dr. *H. Lehner* für Diskussion und

Kritik der Resultate, dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung (Proj. Nr. 2178), dem Interfakultären Rechenzentrum der Universität und Technischen Universität Wien für die Rechenzeit an den Anlagen CDC-CYBER 73 und CDC-CYBER 74.

Literatur

- ¹ *H. Lehner*, Mh. Chem. **107**, 565 (1976).
- ² *Y. Kai, N. Yasuoka* und *N. Kasai*, Acta Cryst. **B 33**, 754 (1977).
- ³ *H. Keller* und *H. Lehner*, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).
- ⁴ *G. Germain, P. Main* und *M. M. Woolfson*, Acta Cryst. **A 27**, 368 (1971).
- ⁵ The X-RAY-System, Version of June 1972, Technical Report TR-192 of the Computer Science Center, University of Maryland, June 1972.
- ⁶ *D. T. Cromer* und *J. B. Mann*, Acta Cryst. **A 24**, 321 (1968).
- ⁷ *R. F. Stewart* und *W. Simpson*, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1968).
- ⁸ *H. Keller, Ch. Krieger, E. Langer* und *H. Lehner*, Mh. Chem. **107**, 1281 (1976).
- ⁹ *E. Langer* und *H. Lehner*, Tetrahedron Lett. **15**, 1357 (1974).
- ¹⁰ *H. Lehner*, Mh. Chem. **105**, 895 (1974).
- ¹¹ *C. Glotzmann, E. Haslinger, E. Langer* und *H. Lehner*, Mh. Chem. **106**, 187 (1975).
- ¹² *E. Langer, H. Lehner* und *M. O. Anteunis*, Mh. Chem. **109** (im Druck).
- ¹³ *H. T. Kalff* und *C. Romers*, Acta Cryst. **20**, 490 (1966).
- ¹⁴ *Y. Kobayashi* und *Y. Titaka*, Acta Cryst. **B 33**, 923 (1977).