

Konformationen diastereoisomerer *Bis*-(alkylaryl)-ether

C. R. Noe¹, C. Miculka¹ und H. Völlenklee^{2,*}

¹ Christian Doppler Laboratorium für Chemie chiraler Verbindungen: Chemische Synthese, Institut für Pharmazeutische Chemie, D-60439 Frankfurt, Deutschland

² Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

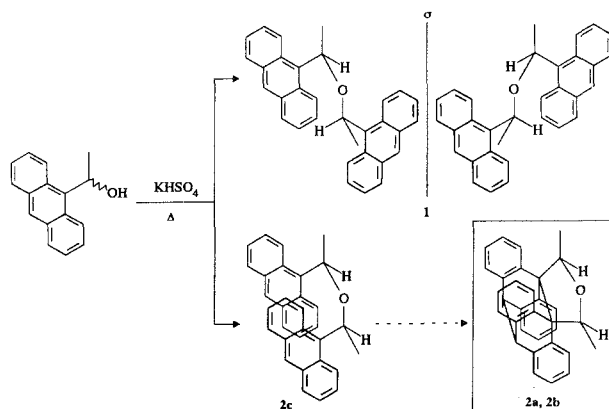
Conformations of Diastereoisomeric *Bis*-(alkylaryl)-ethers

Summary. X-ray-analysis of the meso-ether **2** showed the existence of two bridged species in the unit cell besides the expected molecule. The additional bonds between the 9- and 10-positions of the anthracene moieties were extraordinarily long. This fact leads to conclusions on the reactive behaviour of alkylaryl carbinols upon acid-catalysed etherification.

Keywords. Ethers, diastereomeric; π - π -Interaction, aromatic; Cycloaddition, intramolecular.

Einleitung

Bei unseren Untersuchungen zur diastereoselektiven Etherbildung [1] aus Alkylaryl-carbinolen fielen bei der sauer katalysierten Veretherung des α -Methyl-9-anthracen-methanols sowohl die racemische Form **1** als auch die meso-Form **2** des 9,9'-(Oxydiethyliden)bis[anthracens] kristallin an.



Die Vermessung der Elementarzelle der racemischen Form **1** ergab Übereinstimmung mit den von Becker [2] ermittelten Daten. Es wurde daher von weiteren

röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen des racemischen Produktes **1** abgesehen. Ein überraschend unterschiedliches Ergebnis ergab sich jedoch im Falle des *meso*-Produktes **2**.

Ergebnisse und Diskussion

In der monoklinen Elementarzelle konnten *drei* kristallographisch unabhängige Moleküle lokalisiert werden, von denen zwei nicht nur konformativ, sondern auch konstitutiv von *Beckers meso*-Produkten abwichen, der in einer triklinen Elementarzelle *zwei* unabhängige Moleküle gefunden hatte. Durch eine intramolekulare $[4_\pi + 4_\pi]$ -Cycloaddition zwischen den Atomen C9 und C29 bzw. C10 und C30 war in den Species **2a** und **2b** eine Brücke ausgebildet, nur das dritte Molekül **2c** entsprach der erwarteten Konstitution (Abb. 1.).

Dies war insofern bemerkenswert, als nach der Trennung der Diastereomeren durch eine Kombination von Säulenchromatographie und fraktionierter Kristallisation die konstitutive und konfigurative Einheitlichkeit der beiden stereoisomeren Formen durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie durch HPLC abgesichert worden war. Die Existenz der überbrückten Species hätte beispielsweise zu einer gegenüber der offenen *meso*-Form deutlich gegen hohes Feld verschobenen Resonanz von 5.19 ppm [3] für die beiden benzylicischen Protonen geführt. Somit ist es wahrscheinlich, daß es bei der langsamen Kristallisation bei 0°C zur teilweisen Valenzisomerisierung des *meso*-Produktes zu **2a** und **2b** [4] kam: die besondere Reaktionsfähigkeit des Anthracens in der *meso*-Stellung (9,10-Position) ist allgemein bekannt. *Bouas-Laurent* [5] untersuchte in diesem Zusammenhang die Photocyclomerisation unterschiedlich substituierter 9,9'-(Oxydimethylen)bis[anthracene] sowie die Rückreaktion durch Bestrahlung oder Erhitzen und schlug für

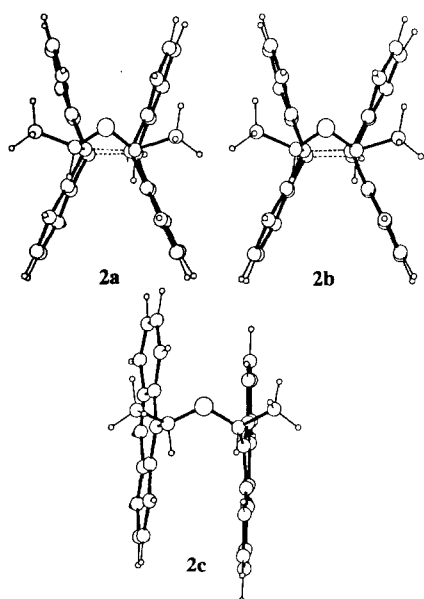


Abb. 1. Röntgenstrukturen der drei in der Elementarzelle vorliegenden Species

Tabelle 1. Charakteristische Abstände [\AA], Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$]. Die Werte sind jeweils über äquivalente Moleküle und Molekülteile gemittelt

	2a/2b	2c	Lit. [2]
C9–C9'	1.64	3.02	–
C10–C10'	1.62	–	–
C9–C11, C13	1.53	1.41	1.41
C10–C12, C14	1.49	1.39	1.38
C11–C9–C13	106.8	122.3	119.6
C12–C10–C14	108.4	121.6	122.3
C15–O1–C16	98.4	121.8	113.6
C9–C15–O1	107.0	115.8	112.0
C9'–C9–C15	99.3	–	–
C9–C15–O1–C15'	53.6	52.3	64.5
C9'–C15–O1–C15	–51.2	–75.8	–151.1

diese Gruppe von Verbindungen die Bezeichnung “*jaw photochromic materials*” vor. Auch *Becker* [3] beschrieb die photochemischen Eigenschaften des racemischen und des *meso*-9,9'-(Oxydiethyliden)bis[anthracens].

Zur Veranschaulichung der Unterschiede sind in Tabelle 1 die charakteristischen Mittelwerte äquivalenter Abstände und Winkel für die drei Moleküle im Vergleich zu *Beckers* Resultaten zusammengestellt [6].

Auffällig lang und somit schwach sind in **2a** und **2b** die durch die Isomerisierung aufgebauten Bindungen C9–C29 (1.64 \AA) bzw. C10–C30 (1.62 \AA): sie liegen merklich über dem Abstand für eine Einfachbindung und führen zu einer Aufhebung der Aromatisierung des mittleren Ringes. So erreichen die Bindungen zu den Nachbaratomen C11, C13 bzw. C12, C14 fast die Länge von Einfachbindungen, während die Werte für die Bindungswinkel sogar etwas unter jenen für die idealen Tetraeder-

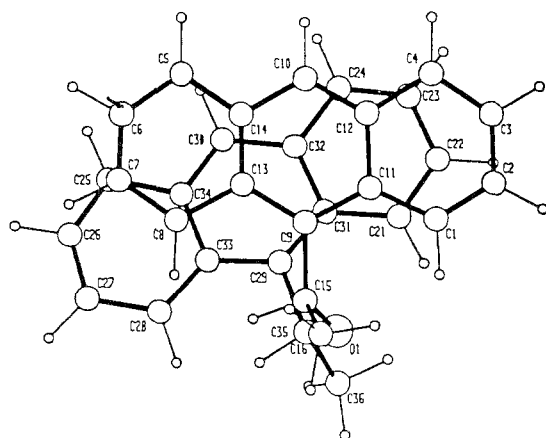


Abb. 2. Die relativ schwache Verdrehung der beiden kurzen Anthracenachsen in **2c**

winkel liegen. Damit ergibt sich auch das Knicken der (ehemaligen) Anthraceneinheiten: die Ausgleichsebenen durch die weitgehend planaren Hälften schließen Winkel von 46.4 und 45.8° bei **2a** bzw. 50.4 und 46.4° bei **2b** ein. Die Bildung des Furanringes geht mit einer starken Verkleinerung der Bindungswinkel um die Ethergruppierung einher, während in Molekül **2c** sogar eine deutliche Aufweitung dieser Winkel gegenüber den Literaturwerten gefunden wird. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß die kurzen Achsen der Anthracengruppen in **2a** und **2b** nur um *ca.* 20° gegeneinander verdreht sind (s. Abb. 2), während sie in *Beckers* Molekülen annähernd orthogonal zueinander positioniert sind.

Die Werte für die Torsionswinkel zeigen, daß der nicht cyclisierte Ether **2c** eine konformative Vorstufe zu den valenzisomeren Produkten darstellt – die Distanz C9–C29 (3.02 \AA) ist allerdings noch zu groß für die Bindungsbildung. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß es zu nicht-bindenden stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen den Anthraceneinheiten kommen kann, umso mehr, als diese in **2a** und **2b** zu bindenden Wechselwirkungen werden.

Reaktive Aspekte der diastereoselektiven Etherbildung

Bei der sauer katalysierten Veretherung aller untersuchten [1] Alkylarylcarbinole zur racemischen sowie der *meso*-Form der Ether hatten wir eine zeitabhängige Änderung des Produktverhältnisses beobachtet: in der Anfangsphase der Reaktion kommt es zur bevorzugten Bildung der *meso*-Produkte, in der weiteren Folge – unterquasi-thermodynamischen [7] Reaktionsbedingungen – zu einer deutlichen Diastereoselektivität zugunsten der racemischen Ether. Eine zur Erklärung des kinetischen Reaktionsverhaltens durchgeführte konformationsanalytische Betrachtung [1] aller zu den beiden Diastereomeren führenden Übergangszustände zeigte plausibel die Bedeutung von nicht-bindenden anziehenden π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Resten auf, welche nur im Falle der Bildung des *meso*-Produkts ohne sterische Hinderung (in Form einer 1,3-syn-Wechselwirkung)

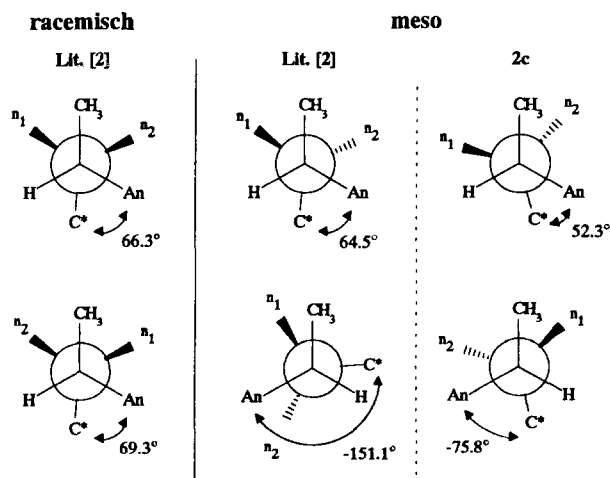


Abb. 3. Vergleich der Torsionswinkel (An = 9-Anthryl) bei Projektion des benzyliischen Kohlenstoffatoms auf das Sauerstoffatom

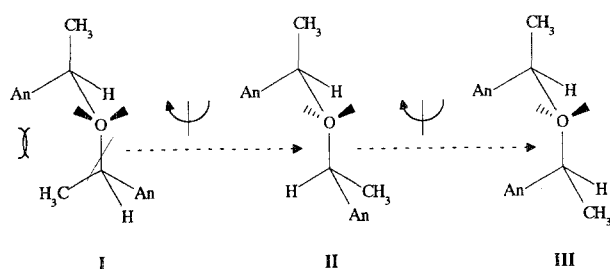


Abb. 4. Systematische Konformationsänderung im *meso*-Ether: I: Anomer stabilisiert, aber 1,5-Repulsion; II: Idealisierte Anordnung zu Lit. [2]; III: Idealisierte Anordnung von **2c**

möglich ist. Der vorliegende experimentelle Befund über die leichte Ausbildung von Bindungen zwischen den 9- und 10-Positionen der beiden Anthraceneinheiten im *meso*-Produkt unterstützt somit das konformationsanalytisch erhaltene Modell.

Die thermodynamische Selektivität zugunsten des racemischen Produkts ergibt sich aus dem Vergleich der Torsionwinkel um die Etherbrücke: beide Diastereomere zeigen auf der gleich konfigurierten Seite (s. Abb. 3., obere Reihe) eine relativ ähnliche Konformation, bei der es im Sinne eines allgemeinen anomeren Effektes zu einer Wechselwirkung eines nicht-bindenden Orbitals des Sauerstoffatoms (n_1) mit dem antibindenden Orbital der $C_{An}-C^*$ -Bindung kommen kann.

Die Einnahme der für eine $n-\sigma^*$ -Wechselwirkung geometrisch notwendigen Konformation auch auf der anderen Seite (s. Abb. 3., untere Reihe) ist nur im thermodynamisch stabileren racemischen *Bis*-(alkylaryl)-ether ohne sterische Hinderung möglich, denn im *meso*-Produkt würde sie zu einer destabilisierenden 1,3-diaxialen Wechselwirkung führen (s. Abb. 4., I). Die durch systematische Änderung des Torsionswinkels aus I erhaltenen Konformere II bzw. III entsprechen jeweils an ideale Staffellung angepaßten Modellen für den *meso*-Ether aus Lit. [2] bzw. **2c**. Letzterer weist damit die zur Valenzisomerisierung zu den Molekülen **2a** und **2b** notwendige Konformation auf.

Experimentelles

Die Synthese der diastereomerenreinen Ether (R^*, R^*)-**1** und (R^*, S^*)-9,9'-(Oxydiethyliden)-bis[anthracen] **2** erfolgte nach Lit. [4].

Röntgenstrukturanalyse von **2**

Ein Einkristall mit den Abmessungen $0.20 \times 0.20 \times 0.35$ mm wurde zur Strukturermittlung auf einem Vierkreisdiffraktometer (PW 1 100) mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator) vermessen. Für die monokline Elementarzelle wurden folgende kristallographische Daten erhalten: $a = 17.792(6)$, $b = 28.62(1)$, $c = 13.751(4)$ Å, $\beta = 104.71(4)^\circ$; Raumgruppe P $2_1/n$ (Nr. 14); $Z = 12$. Von den 6276 vermessenen Reflexen im Bereich $3^\circ < \theta < 20^\circ$ wiesen nur 2167 (34.5%) Intensitäten $> 2\sigma(I)$ auf. Trotz dieser ungünstigen Voraussetzungen gelang es mit direkten Methoden (MULTAN 78 [8]), 91 der insgesamt 99 schweren Atome zu lokalisieren. Die Verfeinerung erfolgte in 3 Blöcken (ein Block je Molekül, SHELX 76 [9]) mit isotropen Temperaturkoeffizienten für die schweren Atome und idealisierten Wasserstofflagen, die an die Trägeratome gekoppelt wurden. Für $F_0 > 4\sigma(F_0)$ wurden

Tabelle 2a. Atomkoordinaten und Temperaturparameter [\AA^2] des Moleküls **2a**

Atom	x	y	z	U
O1	0.5599(4)	0.3367(3)	0.7512(6)	0.056(2)
C1	0.7553(6)	0.2620(4)	0.7217(9)	0.051(4)
C2	0.8238(7)	0.2408(4)	0.7146(9)	0.056(4)
C3	0.8546(7)	0.2075(4)	0.7842(9)	0.064(4)
C4	0.8239(7)	0.1957(4)	0.8628(9)	0.057(4)
C5	0.5904(7)	0.1835(5)	0.828(1)	0.069(4)
C6	0.5098(8)	0.1599(5)	0.890(1)	0.070(4)
C7	0.4749(7)	0.1947(4)	0.8247(9)	0.054(4)
C8	0.5137(6)	0.2294(4)	0.7937(8)	0.045(3)
C9	0.6451(6)	0.2721(4)	0.8078(7)	0.032(3)
C10	0.7146(6)	0.2052(4)	0.9458(8)	0.041(3)
C11	0.7212(6)	0.2505(4)	0.7970(8)	0.038(3)
C12	0.7562(6)	0.2167(4)	0.8871(8)	0.046(3)
C13	0.5948(6)	0.2317(4)	0.8308(8)	0.038(3)
C14	0.6322(6)	0.1988(4)	0.8989(8)	0.041(3)
C15	0.6060(6)	0.3024(4)	0.7192(8)	0.048(3)
C16	0.5572(7)	0.2771(4)	0.6194(9)	0.067(4)
C21	0.7858(6)	0.3563(4)	0.9328(9)	0.050(4)
C22	0.8638(7)	0.3592(4)	0.9787(9)	0.060(4)
C23	0.8984(8)	0.3252(4)	1.044(1)	0.089(4)
C24	0.8560(7)	0.2883(4)	1.0801(9)	0.060(4)
C25	0.6261(6)	0.2480(4)	1.1235(9)	0.050(4)
C26	0.5498(7)	0.2605(4)	1.127(1)	0.071(4)
C27	0.5084(8)	0.2910(4)	1.054(1)	0.078(4)
C28	0.5397(7)	0.3072(4)	0.9816(9)	0.058(4)
C29	0.6547(6)	0.3113(3)	0.8852(7)	0.030(3)
C30	0.7287(6)	0.2445(4)	1.0336(8)	0.044(3)
C31	0.7405(6)	0.3192(4)	0.9462(8)	0.044(3)
C32	0.7786(6)	0.2853(4)	1.0151(8)	0.043(3)
C33	0.6168(6)	0.2959(4)	0.9777(8)	0.040(3)
C34	0.6573(6)	0.2626(4)	1.0479(8)	0.041(3)
C35	0.6174(6)	0.3545(4)	0.8328(8)	0.043(3)
C36	0.5909(7)	0.3957(4)	0.8844(9)	0.072(4)
H1	0.7288	0.2881	0.6671	0.052
H2	0.8514	0.2499	0.6557	0.056
H3	0.9065	0.1895	0.7775	0.063
H4	0.8524	0.1707	0.9188	0.057
H5	0.6205	0.1377	0.9811	0.069
H6	0.4769	0.1316	0.9109	0.070
H7	0.4124	0.1940	0.7989	0.054
H8	0.4831	0.2551	0.7408	0.045
H10	0.7382	0.1730	0.9820	0.041
H15	0.6539	0.3174	0.6949	0.048
H16	0.5931	0.2511	0.5961	0.066
H17	0.5386	0.3026	0.5604	0.066
H18	0.5069	0.2603	0.6344	0.066
H21	0.7585	0.3847	0.8851	0.050
H22	0.8976	0.3877	0.9586	0.060
H23	0.9590	0.3262	1.0836	0.069
H24	0.8839	0.2607	1.1098	0.060
H25	0.6606	0.2261	1.1822	0.050
H26	0.5248	0.2470	1.1855	0.071
H27	0.4505	0.3017	1.0557	0.076
H28	0.5051	0.3296	0.9241	0.058
H30	0.7598	0.2268	1.1010	0.044
H35	0.6640	0.3722	0.8107	0.043
H36	0.6380	0.4073	0.9458	0.072
H37	0.5422	0.3855	0.9130	0.072
H38	0.5736	0.4239	0.8311	0.072

Tabelle 2b. Atomkoordinaten und Temperaturparameter [\AA^2] des Moleküls **2b**

Atom	x	y	z	U
O1'	0.5759(5)	0.0349(3)	0.2796(7)	0.074(3)
C1'	0.8108(8)	0.0234(5)	0.431(1)	0.074(4)
C2'	0.8895(9)	0.0220(5)	0.475(1)	0.093(5)
C3'	0.9283(9)	0.0590(5)	0.530(1)	0.083(5)
C4'	0.8868(7)	0.0985(4)	0.5462(9)	0.057(4)
C5'	0.6697(6)	0.1395(4)	0.8337(8)	0.043(3)
C6'	0.6041(6)	0.1220(4)	0.8531(9)	0.050(4)
C7'	0.5565(7)	0.0904(4)	0.5929(9)	0.063(4)
C8'	0.5792(7)	0.0723(4)	0.5112(9)	0.052(4)
C9'	0.6802(6)	0.0873(4)	0.4049(8)	0.039(3)
C10'	0.7602(6)	0.1405(4)	0.5205(8)	0.038(3)
C11'	0.7691(7)	0.0831(4)	0.4481(9)	0.047(4)
C12'	0.8086(7)	0.1003(4)	0.5049(9)	0.045(3)
C13'	0.6508(6)	0.0855(4)	0.4911(8)	0.040(3)
C14'	0.8901(8)	0.1225(4)	0.5505(8)	0.030(3)
C15'	0.8429(7)	0.0221(4)	0.3525(9)	0.062(4)
C16'	0.8296(7)	-0.0188(4)	0.4214(9)	0.070(4)

Tabelle 2b. (continued)

C21 ⁺	0.7517(7)	0.1094(4)	0.193(1)	0.058(4)
C22 ⁺	0.8179(6)	0.1289(4)	0.1747(9)	0.054(4)
C23 ⁺	0.8559(7)	0.1641(4)	0.2387(9)	0.057(4)
C24 ⁺	0.8318(7)	0.1798(4)	0.3195(9)	0.053(4)
C25 ⁺	0.6126(7)	0.2171(4)	0.4130(9)	0.057(4)
C26 ⁺	0.5295(7)	0.2200(4)	0.3886(9)	0.059(4)
C27 ⁺	0.4880(7)	0.1830(4)	0.3385(9)	0.050(4)
C28 ⁺	0.5257(6)	0.1445(4)	0.3097(9)	0.048(4)
C29 ⁺	0.6556(6)	0.1029(4)	0.3074(8)	0.032(3)
C30 ⁺	0.7364(6)	0.1750(4)	0.4251(8)	0.044(4)
C31 ⁺	0.7256(6)	0.1229(4)	0.2763(8)	0.033(3)
C32 ⁺	0.7652(7)	0.1593(4)	0.3370(8)	0.047(4)
C33 ⁺	0.6077(6)	0.1435(4)	0.3325(8)	0.032(3)
C34 ⁺	0.6511(6)	0.1797(4)	0.3882(9)	0.044(3)
C35 ⁺	0.6093(7)	0.0875(4)	0.2254(9)	0.058(4)
C36 ⁺	0.5475(7)	0.0877(5)	0.135(1)	0.078(5)
H1 ⁺	0.7818	-0.0056	0.3867	0.073
H2 ⁺	0.9216	-0.0089	0.4655	0.094
H3 ⁺	0.9905	0.0575	0.5810	0.083
H4 ⁺	0.9160	0.1274	0.5907	0.057
H5 ⁺	0.7043	0.1656	0.6816	0.043
H6 ⁺	0.5887	0.1338	0.7201	0.051
H7 ⁺	0.5027	0.0798	0.6085	0.083
H8 ⁺	0.5417	0.0478	0.4620	0.053
H10 ⁺	0.7951	0.1617	0.5803	0.038
H15 ⁺	0.6849	0.0061	0.3185	0.061
H16 ⁺	0.6836	-0.0285	0.4757	0.069
H17 ⁺	0.6096	-0.0491	0.3762	0.089
H18 ⁺	0.5866	-0.0083	0.4802	0.069
H21 ⁺	0.7197	0.0833	0.1424	0.058
H22 ⁺	0.8396	0.1170	0.1124	0.054
H23 ⁺	0.9069	0.1788	0.2235	0.057
H24 ⁺	0.8629	0.2069	0.3680	0.053
H25 ⁺	0.6462	0.2458	0.4529	0.057
H26 ⁺	0.5005	0.2500	0.4102	0.059
H27 ⁺	0.4252	0.1841	0.3163	0.051
H28 ⁺	0.4924	0.1154	0.2715	0.049
H30 ⁺	0.7632	0.2079	0.4526	0.044
H35 ⁺	0.6503	0.0529	0.1878	0.058
H36 ⁺	0.5744	0.1124	0.0950	0.078
H37 ⁺	0.5027	0.1051	0.1617	0.078
H38 ⁺	0.5219	0.0596	0.0848	0.078

Tabelle 2c. Atomkoordinaten und Temperaturparameter [\AA^2] des Moleküls 2c

Atom	x	y	z	U
O1 ⁺	0.0641(7)	0.0494(4)	-0.112(1)	0.129(4)
C1 ⁺	0.1602(9)	0.0782(5)	-0.280(1)	0.081(5)
C2 ⁺	0.1838(9)	0.1075(5)	-0.321(1)	0.092(5)
C3 ⁺	0.2604(9)	0.1159(6)	-0.308(1)	0.104(6)
C4 ⁺	0.3201(8)	0.0941(5)	-0.237(1)	0.075(4)
C5 ⁺	0.3876(8)	-0.0102(5)	0.052(1)	0.076(4)
C6 ⁺	0.3609(9)	-0.0427(5)	0.111(1)	0.090(5)
C7 ⁺	0.2895(8)	-0.0571(5)	0.097(1)	0.081(5)
C8 ⁺	0.2307(8)	-0.0378(5)	0.025(1)	0.078(5)
C9 ⁺	0.1915(7)	0.0211(4)	-0.117(1)	0.059(4)
C10 ⁺	0.3478(8)	0.0426(4)	-0.0908(9)	0.080(4)
C11 ⁺	0.2122(7)	0.0540(5)	-0.183(1)	0.062(4)
C12 ⁺	0.2951(7)	0.0626(4)	-0.1890(9)	0.051(4)
C13 ⁺	0.2500(8)	-0.0011(5)	-0.040(1)	0.064(4)
C14 ⁺	0.3273(8)	0.0103(5)	-0.025(1)	0.069(4)
C15 ⁺	0.1080(9)	0.0118(6)	-0.128(1)	0.108(6)
C16 ⁺	0.0679(7)	-0.0190(5)	-0.212(1)	0.080(5)
C21 ⁺	0.1689(9)	0.1424(5)	-0.067(1)	0.081(5)
C22 ⁺	0.2206(9)	0.1741(5)	-0.088(1)	0.093(5)
C23 ⁺	0.2971(9)	0.1792(6)	-0.029(1)	0.106(6)
C24 ⁺	0.324(1)	0.1534(6)	0.056(1)	0.098(5)
C25 ⁺	0.2877(9)	0.0304(5)	0.283(1)	0.086(5)
C26 ⁺	0.239(1)	-0.0005(6)	0.308(1)	0.114(6)
C27 ⁺	0.165(1)	-0.0101(6)	0.280(1)	0.102(6)
C28 ⁺	0.131(1)	0.0171(6)	0.174(1)	0.112(6)
C29 ⁺	0.1508(8)	0.0785(5)	0.047(1)	0.073(4)
C30 ⁺	0.3006(8)	0.0909(5)	0.170(1)	0.073(4)
C31 ⁺	0.1939(8)	0.1138(5)	0.022(1)	0.069(4)
C32 ⁺	0.2730(8)	0.1196(5)	0.083(1)	0.078(5)
C33 ⁺	0.1734(8)	0.0521(5)	0.139(1)	0.068(4)
C34 ⁺	0.2521(9)	0.0589(5)	0.197(1)	0.082(5)
C35 ⁺	0.069(1)	0.0672(6)	-0.019(1)	0.123(6)
C36 ⁺	0.0055(8)	0.1001(5)	-0.011(1)	0.108(6)
H1 ⁺	0.0986	0.0728	-0.2711	0.081
H2 ⁺	0.1417	0.1248	-0.3803	0.091
H3 ⁺	0.2768	0.1413	-0.3573	0.103
H4 ⁺	0.3808	0.1004	-0.2322	0.075
H5 ⁺	0.4482	-0.0012	0.0835	0.078
H6 ⁺	0.4034	-0.0574	0.1741	0.090

Tabelle 2c. (continued)

H7 ^{''}	0.2765	-0.0849	0.1438	0.080
H8 ^{''}	0.1712	-0.0486	0.0162	0.078
H10 ^{''}	0.4082	0.0523	-0.0784	0.060
H15 ^{''}	0.1074	-0.0095	-0.0605	0.108
H16 ^{''}	0.1057	-0.0479	-0.2185	0.080
H17 ^{''}	0.0557	0.0008	-0.2807	0.080
H18 ^{''}	0.0142	-0.0322	-0.1982	0.080
H21 ^{''}	0.1111	0.1391	-0.1156	0.080
H22 ^{''}	0.2013	0.1965	-0.1511	0.094
H23 ^{''}	0.3351	0.2040	-0.0518	0.106
H24 ^{''}	0.3828	0.1581	0.1016	0.098
H25 ^{''}	0.3476	0.0338	0.3253	0.086
H26 ^{''}	0.2623	-0.0209	0.3728	0.115
H27 ^{''}	0.1331	-0.0372	0.2869	0.102
H28 ^{''}	0.0717	0.0110	0.1343	0.112
H30 ^{''}	0.3598	0.0943	0.2143	0.073
H35 ^{''}	0.0557	0.0367	0.0202	0.123
H36 ^{''}	0.0144	0.1119	0.0654	0.108
H37 ^{''}	-0.0499	0.0827	-0.0349	0.108
H38 ^{''}	0.0083	0.1298	-0.0585	0.108

$R = 0.120$ und $R_w = 0.116$ [10] erreicht. Die Atomparameter in den Tabellen 2a–c basieren auf Verfeinerungen mit allen Reflexen, die deutlich bessere Standardabweichungen aufwiesen als die Verfeinerungen auf Basis der beobachteten Reflexe, die nur 34.5% der Gesamtanzahl ausmachen.

Literatur

- [1] Noe C. R., Knollmüller M., Dungler K., Miculka C. (1994) *Chem. Ber.* **127**: 359
- [2] Becker H.-D., Patrick V. A., Skelton B. W., White A. H. (1985) *Aust. J. Chem.* **38**: 1417
- [3] Becker H.-D., Andersson K. (1982) *J. Org. Chem.* **47**: 354
- [4] CA-Reg. Nr. 79916-91-9: *cis*-8,9-Dihydro-1,3-dimethyl-1H,3H-3a,8[1',2']: 9,13b[1'',2'']-dibenzodibenzo-[3,4:7,8]cycloocta[1,2-c]furan
- [5] Castellan A., Lacoste J.-M., Bouas-Laurent H. (1979) *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**: 411
- [6] Dabei wird – in Abweichung von Lit. [2] – die allgemein übliche Bezifferung von Anthracenmolekülen zugrundegelegt
- [7] Unter den genannten sauren Reaktionsbedingungen entstehen als eigentliche thermodynamische Endprodukte durch Elimination die entsprechenden Styrole
- [8] Main P. (1978) MULTAN 78. University of York, England
- [9] Sheldrick G. (1976) SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination. Univ. Cambridge, England
- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58270, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden

Received November 29, 1993. Accepted December 22, 1993