

DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON 10,11-(4',5'-DIMETHYLBENZO)-9,12-DITHIA-TRANS-BICYCLO[6.4.0]DODECA-2,4,6,10-TETRAEN, EINEM TRANS-ANNELIERTEN CYCLOOCTA-1,3,5-TRIEN

J. KAISER* und R. RICHTER

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, 701 Leipzig, DDR

und

L. MÖGEL und W. SCHROTH

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Wissenschaftsbereich Organische Chemie, 402 Halle, DDR

(Received in Germany 18 May 1978)

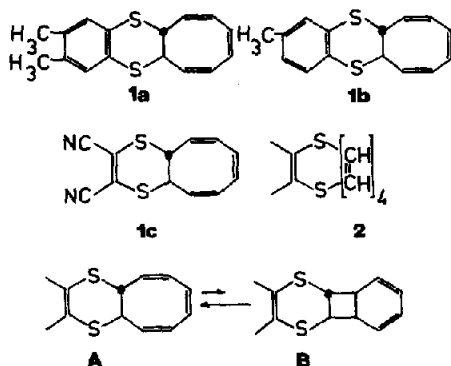
Zusammenfassung—10,11 - (4',5' - Dimethylbenzo) - 9,12 - dithia - *trans* - bicyclo[6.4.0]dodeca - 2,4,6,10 - tetraen (1a) wurde mittels einer Röntgenkristallstrukturanalyse auf der Grundlage dreidimensionaler Filmdaten bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zu einem R-Wert von 0.10 verfeinert. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle und hat die Abmessungen $a = 10.61(2) \text{ \AA}$, $b = 6.53(1) \text{ \AA}$, $c = 19.96(2) \text{ \AA}$, $\beta = 102.2(1)^\circ$, die Raumgruppe ist $P2_1/c$. Der heterocyclische und der carbocyclische Ring sind *trans*-anneliert. Infolgedessen weichen die durch die Brückenkopf-atome eingeschlossenen Winkel von den idealen Tetraederwinkeln ab, und die Brückenkopfbindung erfährt eine signifikante Verkürzung. Der Cyclooctatrien-Ring liegt in einer verzerrten Wannenkongformation vor.

Abstract—The compound 10,11 - (4',5' - dimethylbenzo) - 9,12 - dithia - *trans* - bicyclo[6.4.0]dodeca - 2,4,6,10 - tetraen (1a) has been determined by X-ray analysis from three-dimensional film data and refined by least-squares techniques to $R = 0.10$. The dimensions of the unit cell containing 4 molecules are $a = 10.61(2) \text{ \AA}$, $b = 6.53(1) \text{ \AA}$, $c = 19.96(2) \text{ \AA}$, $\beta = 102.2(1)^\circ$, the space group is $P2_1/c$. The heterocyclic and the carbocyclic rings are *trans*-annulated. Consequently the included angles of the bridgehead atoms deviate from the ideal tetrahedral angles and the bond between the atoms C(9) and C(16) is significantly shortened. The cyclooctatriene ring has a distorted boat conformation.

Durch Ringschlussreaktionen von *trans* - Dihalogen-cycloocta - 1,3,5 - trienen mit Natriumsalzen von 1,2-Dimercaptanen konnten wir die Verbindungen 1a-1c gewinnen.¹ Diese Verbindungen enthalten das 9,12 - Dithiabicyclo[6.4.0]dodeca - 2,4,6,10 - tetraen - Gerüst, das als Valenzisomeres von 1,4-Dithia [12] annulen 2 mit formal 14π -Elektronen besonderes Interesse beansprucht.

Darüber hinaus liess diese Synthese das Entstehen eines *trans*-annelierten Cyclooctatriensystems erwarten. Darauf deutete die bemerkenswerte Beständigkeit von 1a-1c gegenüber dienophilen Agenzien, wie Maleinsäureanhydrid und Maleinsäure - N - phenylimid hin, wonach die für die Diels-Alder-Reaktion erforderliche Elektrocyclisierung vom Typ Cycloocta - 1,3,5 - trien \rightleftharpoons Bicyclo[4.2.0]octadien (A \rightleftharpoons B) erschwert sein sollte. Eine freiwillige, thermisch bzw. photochemisch ausgelöste Valenzisomerisierung der Verbindungen 1a-1c zu den entsprechenden 1,4-Dithia [12] annulen-Derivaten 2 konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Diese Reaktion wurde erst realisiert, als 1a mit Kalium - *tert* - butylat in DMSO behandelt wurde, wobei vermutlich über ein intermediäres Carbanion eine *trans-cis*-Isomerisation erfolgte.

Aus den angeführten Gründen und anderen chemischen Anomalien erschien es angebracht, anhand einer Röntgenkristallstrukturanalyse Aufklärung über die sterischen Verhältnisse in 1a-1c zu erlangen. Als



repräsentatives Beispiel wurde 10,11 - (4',5' - Dimethylbenzo) - 9,12 - dithiabicyclo[6.4.0]dodeca - 2,4,6,10 - tetraen (1a) ausgewählt.

BESCHREIBUNG UND DISKUSSION DER STRUKTUR 1a

Die Moleküle von 1a liegen in der Elementarzelle als monomere Einheiten vor. Die Packung ist in Abb. 1 dargestellt. In Abb. 2 ist die für die Wiedergabe der strukturanalytischen Daten gewählte Bezifferung der Atome angegeben. Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur von 1a in der *yz*-Projektion und bestätigt die *trans*-Annelierung des heterocyclischen und carbocyclischen Ringes.

Aus dieser Abbildung ist auch ersichtlich, dass der Cyclooctatrien-Ring in einer verzerrten Wannenkonformation vorliegt,² deren ungesättigtes C(10)-C(15)-Fragment merklich eingeebnet ist.³ Die grösste Abweichung von der durch die Atome C(10)-C(15) gelegten Ausgleichsebene (I) hat mit 0.25 Å das Atom C(11). Die Brückenkopf-atome C(9) und C(16) sind 1.28 Å bzw. 1.03 Å von der Ebene (I) entfernt (Ebenengleichungen vgl. Tabelle 2). Erwartungsgemäss liegen die Atome C(1) bis C(6), S(1) und S(2) streng in einer Ebene (II).

Die Ebene (I) ist gegenüber der Ebene (II) um 18.8° verdreht. Die in Tabelle 1 angegebenen Bindungsabstände und -winkel belegen einen gespannten Molekülaufbau. Während der Winkel C(1)-S(1)-C(16) mit 100.3° im Bereich der bei McPhail⁴ ermittelten Werte für Dithioäther mit vergleichbarer Struktur liegt, erfährt der Winkel C(6)-S(2)-C(9) infolge der *trans*-Annelierung eine Aufweitung bis auf 105.1°. Die von den Brückenkopf-atomen C(9) und C(16) eingeschlossenen Winkel weichen eben-

falls teilweise beträchtlich von den idealen Tetraederwinkeln ab.

Der intramolekulare S-S-Abstand beträgt 3.228(3) Å und ist länger als der in vergleichbaren Dithioäthern. Die S-C-Bindungslängen weisen demgegenüber keine Besonderheiten auf. Die Bindungen der Schwefelatome zu den Kohlenstoffatomen des Achtringes entsprechen S-C-Einfachbindungen. Die S-C-Bindungen zum Benzolring zeigen mit 1.727 Å bzw. 1.734 Å Werte zwischen Einfach- und Doppelbindung.⁵

Die alternierenden Doppel- und Einfachbindungen des Achtringes (Fragment C(10)-C(15)) haben die für ein konjugiertes Polyensystem üblichen Bindungslängen. Um so bemerkenswerter ist die Abweichung der C(9)-C(16)- und C(16)-C(15)-Abstände (1.38 Å bzw. 1.41 Å) von den Standardwerten für eine C(sp³)-C(sp²)-(1.53 Å) bzw. C(sp³)-C(sp²)-Bindung (1.51 Å). Die Ursache für diese Abweichung kann in einer einseitigen Komprimierung des Cyclooctatrien-Ringes gesucht werden. Die

Tabelle 1. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Ia (Standardabweichungen in Klammern)

Alle C - H - Abstände liegen in den Grenzen von									
				0,8(1) Å bis 1,2(1) Å .					
S(1)	-	C(1)	1,734(7)	C(1)	-	S(1)	-	C(16)	100,3(4)
S(1)	-	C(16)	1,79(1)	C(6)	-	S(2)	-	C(9)	105,1(4)
S(2)	-	C(6)	1,727(7)	S(1)	-	C(1)	-	C(2)	118,2(5)
S(2)	-	C(9)	1,78(1)	S(1)	-	C(1)	-	C(6)	122,2(5)
C(1)	-	C(2)	1,34(1)	C(2)	-	C(1)	-	C(6)	119,5(7)
C(2)	-	C(3)	1,36(1)	C(1)	-	C(2)	-	C(3)	121,1(7)
C(3)	-	C(4)	1,36(1)	C(2)	-	C(3)	-	C(4)	119,3(7)
C(3)	-	C(7)	1,48(1)	C(2)	-	C(3)	-	C(7)	118,9(7)
C(4)	-	C(5)	1,37(1)	C(4)	-	C(3)	-	C(7)	121,8(7)
C(4)	-	C(8)	1,51(1)	C(3)	-	C(4)	-	C(5)	121,5(7)
C(5)	-	C(6)	1,38(1)	C(3)	-	C(4)	-	C(8)	123,4(7)
C(9)	-	C(10)	1,51(1)	C(5)	-	C(4)	-	C(8)	115,0(7)
C(9)	-	C(16)	1,38(2)	C(4)	-	C(5)	-	C(6)	116,9(7)
C(10)	-	C(11)	1,28(1)	S(2)	-	C(6)	-	C(1)	123,2(6)
C(11)	-	C(12)	1,48(1)	S(2)	-	C(6)	-	C(5)	115,4(6)
C(12)	-	C(13)	1,30(1)	C(1)	-	C(6)	-	C(5)	121,4(7)
C(13)	-	C(14)	1,42(1)	S(2)	-	C(9)	-	C(10)	109,0(7)
C(14)	-	C(15)	1,29(1)	S(2)	-	C(9)	-	C(16)	138(1)
C(15)	-	C(16)	1,41(1)	C(10)	-	C(9)	-	C(16)	113(1)
				C(9)	-	C(10)	-	C(11)	117,9(8)
				C(10)	-	C(11)	-	C(12)	128,6(8)
				C(11)	-	C(12)	-	C(13)	126,8(8)
				C(12)	-	C(13)	-	C(14)	128,6(8)
				C(13)	-	C(14)	-	C(15)	130,1(8)
				C(14)	-	C(15)	-	C(16)	130,6(6)
				S(1)	-	C(16)	-	C(9)	117(1)
				S(1)	-	C(16)	-	C(15)	112,2(7)
				C(9)	-	C(16)	-	C(15)	123(1)

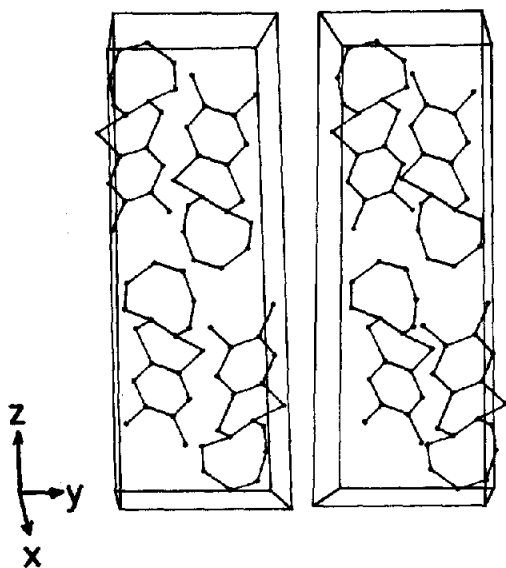


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der Packung der Moleküle von 1a in der Elementarzelle.

ermittelte Verkürzung der Bindungslängen widerspiegelt sich jedoch nicht in den Daten der ¹³C-NMR-Analyse von 1a und 1c. So absorbieren die Brückenkopf-atome C(9) und C(16) beider Verbindungen^a im typisch aliphatischen Bereich, und ihre Verschiebungswerte (δ/CDCl_3 ,

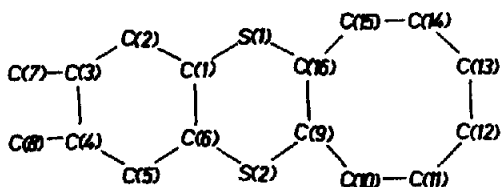


Abb. 2. Atomnumerierung in 1a.

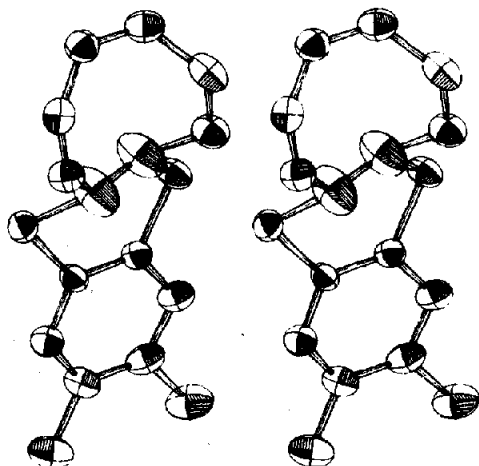


Abb. 3. Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von 1a.

Tabelle 2. Abstände in Å von den Ausgleichsebenen durch einen Satz von Atomen und die zugehörigen Ebenengleichungen

(I)	-	0,9234 X	+ 0,3543 Y	+ 0,1475 Z	+ 2,9659 = 0
(II)	-	0,7864 X	+ 0,4411 Y	+ 0,4324 Z	+ 0,0605 = 0
(III)	-	0,9334 X	+ 0,1983 Y	+ 0,2991 Z	+ 2,2741 = 0
(IV)	-	0,8437 X	+ 0,5073 Y	+ 0,1753 Z	+ 1,6124 = 0
orthogonales Achsensystem mit X					
parallel \underline{a} und Z parallel $\underline{c}^{\text{III}}$.					
	(I)	(II)	(III)	(IV)	
B(1)		0,0210 ⁺			
S(2)		0,0274 ⁺			
C(1)		-0,0332 ⁺			
C(2)		-0,0176 ⁺			
C(3)		0,0228 ⁺			
C(4)		0,0353 ⁺			
C(5)		-0,0386 ⁺			
C(6)		-0,0172 ⁺			
C(9)	1,2775				
C(10)	0,1312 ⁺		0,0753 ⁺		
C(11)	-0,2543 ⁺		-0,1617 ⁺		
C(12)	0,1204 ⁺		0,1576 ⁺	0,0656 ⁺	
C(13)	0,1365 ⁺		-0,0711 ⁺	0,1513 ⁺	
C(14)	-0,2299 ⁺			-0,1538 ⁺	
C(15)	0,0960 ⁺			0,0681 ⁺	
C(16)	1,0322				

Tabelle 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren für 1a (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B(\AA^2)
B(1)	-0,1197(2)	0,5965(4)	0,3105(1)	5,24
S(2)	-0,2007(2)	0,1559(4)	0,3615(1)	4,93
C(1)	-0,2364(6)	0,443(1)	0,2606(3)	3,99
C(2)	-0,2988(6)	0,516(1)	0,1999(3)	4,57
C(3)	-0,3962(6)	0,410(1)	0,1602(3)	4,54
C(4)	-0,4302(7)	0,225(1)	0,1823(4)	5,09
C(5)	-0,3652(6)	0,140(1)	0,2428(3)	4,38
C(6)	-0,2707(6)	0,259(1)	0,2828(3)	4,38
C(7)	-0,4611(8)	0,495(2)	0,0935(4)	6,16
C(8)	-0,5342(8)	0,091(2)	0,1411(4)	6,32
C(9)	-0,0394(9)	0,247(2)	0,3794(6)	8,18
C(10)	0,0514(7)	0,071(1)	0,4016(4)	5,62
C(11)	0,1329(7)	0,084(1)	0,6584(4)	5,75
C(12)	0,1684(7)	0,266(1)	0,5029(4)	6,03
C(13)	0,1964(7)	0,448(1)	0,4838(3)	5,32
C(14)	0,2041(7)	0,516(1)	0,4175(4)	5,47
C(15)	0,1249(7)	0,490(1)	0,3595(4)	4,94
C(16)	-0,0008(9)	0,408(2)	0,3440(6)	8,27
H(2)	-0,278(7)	0,68(1)	0,181(4)	4,57
H(5)	-0,400(7)	0,00(1)	0,255(4)	4,38
H(71)	-0,454(8)	0,37(1)	0,052(4)	6,16
H(72)	-0,560(8)	0,49(1)	0,087(4)	6,16
H(73)	-0,424(8)	0,64(1)	0,086(4)	6,16
H(81)	-0,581(8)	-0,03(1)	0,162(4)	6,32
H(82)	-0,592(8)	0,19(1)	0,096(4)	6,32
H(83)	-0,505(8)	0,01(1)	0,099(4)	6,32
H(9)	-0,013(9)	0,28(2)	0,429(5)	8,18
H(10)	-0,042(8)	0,05(1)	0,377(4)	5,62
H(11)	0,142(7)	-0,01(1)	0,487(4)	5,75
H(12)	0,162(8)	0,22(1)	0,556(4)	6,03
H(13)	0,238(7)	0,55(1)	0,524(4)	5,32
H(14)	0,272(8)	0,64(1)	0,415(4)	5,47
H(15)	0,143(7)	0,50(1)	0,326(4)	4,94
H(16)	-0,021(9)	0,33(2)	0,299(5)	8,27

47.65 ppm für 1a bzw. 44.60 ppm für 1c) stimmen gut mit dem Wert der analogen Absorption (δ/CDCl_3 , 43.20 ppm) des dimeren Cyclooctatriens überein.⁶

Die Ergebnisse der Strukturanalyse zeigen, dass das Hexatrien-Fragment von 1a annähernd spiegelsymmetrisch gebaut ist. Somit scheinen an sich die sterischen

⁶Die Autoren danken Herrn Dr. E. Kleinpeter für die Aufnahme der Spektren.

Voraussetzungen für eine Valenzisomerisierung gemäss $A \rightleftharpoons B$ gegeben. Allerdings liegt die Verbindung 1a vorrangig als monocyclisches Cyclooctatrien vom Typ A vor (im Einklang mit der Behinderung der Diels-Alder-Reaktion und der ¹H-NMR-Analyse⁷). Dies dürfte im wesentlichen durch die erhöhten Winkelspannungen im *trans*-annelierten Cyclobutan-System von B bedingt sein. Eine ausführliche Veröffentlichung der chemischen Eigenschaften von 1a-1c ist in Vorbereitung.

EXPERIMENTELLES, LÖSUNG UND VERFEINERUNG DER STRUKTUR 1a

1a: Schmp. 160–162°, $C_{16}H_{16}S_2$, kristallisiert aus Essigester in Form von in b-Richtung gewachsener gelblicher Nadeln aus. Die Gitterkonstanten sind $a = 10.61(2)$ Å; $b = 6.53(1)$ Å; $c = 19.96(2)$ Å; $\beta = 102.2(1)^\circ$ und $Z = 4$. Die Raumgruppe ist $P2_1/c$.

Die Intensitäten wurden nach der Mehrfachfilmmethode gesammelt. Registriert wurden die Schichten h01 bis h41 des reziproken Gitters. Alle Aufnahmen wurden mit ungefilterter $CuK\alpha$ -Strahlung hergestellt. Einander angeglichene wurden die Schichten mittels einer 0k1-Weissenbergaufnahme. Es wurden insgesamt 1732 Reflexe (18% nicht beobachtet) registriert und photometrisch vermessen. Dabei wurden sehr schwache Reflexe unter Benutzung einer kalibrierten Intensitätsskala geschätzt, und den zufällig ausgelöschten Reflexen wurde die Hälfte der kleinsten geschätzten Intensität als I(hkl) zugeordnet. Korrigiert wurden die Intensitäten mittels Lorentz- und Polarisationsfaktor sowie einem die $K\alpha_1/\alpha_2$ -Aufspaltung berücksichtigenden Faktor. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die Koordinaten der beiden symmetrieunabhängigen Schwefelatome wurden einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen. Um die Auflösung der Patterson-Synthese zu vergrößern, wurden die $|F_0(hkl)|^2$ mit einer Schärfungsfunktion

$$\left(\frac{1}{6} + \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) / \sum f_i^2$$

nach Jacobsen⁷ multipliziert.

Die mit dem Vorzeichen dieser Atome gerechnete Fouriersynthese liefert die Koordinaten aller übrigen Nichtwasserstoffatome. Die endgültigen Parameter wurden durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Block-Diagonalen-Verfahren) gewonnen. Die dabei minimalisierte Funktion war

$$\sum W(|F_0| - |F_c|)^2$$

Zur Wichtung wurde die Funktion

$$W = 1 / \{1 + [(|F_0| - a)/b]^2\}$$

mit den Parametern $a = 13.1$ und $b = 26.2$ verwendet. Mit isotropen Temperaturfaktoren wurde nach 4 Zyklen Konvergenz erreicht. Der R-Wert ($R = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$) betrug in diesem

Stadium $R = 0.18$. Er verbesserte sich nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren auf $R = 0.13$. Mit den Strukturaktoren der letzten Verfeinerungsrechnung wurde eine dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese berechnet, um die Wasserstoffatome zu lokalisieren.

Den H-Atomen wurden die Temperaturparameter der C-Atome, an die sie gebunden sind, zugeordnet und diese während der Verfeinerung festgehalten. Nach weiteren 2 Zyklen anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome und isotroper Verfeinerung der Wasserstoffatome betrug der R-Wert $R = 0.10$.

Die Atomparameter sind in Tabelle 3 zusammengestellt, die Liste der Strukturaktoren und die Liste der anisotropen Temperaturfaktoren kann bei Bedarf von den Autoren angefordert werden. Für alle Rechnungen wurde die NRC-Programmbibliothek von Ahmed⁸ benutzt. Die verwendeten Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-ray Crystallography⁹ entnommen. Abb. 1 und 3 wurden mit dem Programm ORTEP von Johnson¹⁰ gezeichnet.

LITERATUR

- ¹L. Mögel, W. Schroth und B. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 57 (1978); W. Schroth und L. Mögel, *Z. Chem.* 17, 441 (1977).
- ²Zur Bevorzugung der Twist-Wanne-Konformation für ein unsubstituiertes Cycloocta-1,3,5-trien: F. A. L. Anet und Issa Yavari, *Tetrahedron Letters* 4221 (1975).
- ³Zur ähnlichen Einebnung im $(C_8H_{10})_2$ Fe-Komplex: G. Huttner und V. Bejenke, *Chem. Ber.* 107, 156 (1974).
- ⁴A. T. McPhail, K. D. Onan und J. Koskimies, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1004 (1976).
- ⁵Zu analogen Feststellungen für schwefelhaltige Komplexverbindungen: R. Eisenberg, *Prog. Inorg. Chem.* 12, 295 (1970); M. Cowie und M. J. Bennet, *Inorg. Chem.* 15, 1584 (1976).
- ⁶K. Grohmann, J. B. Grutzner und J. D. Roberts, *Tetrahedron Letters* 917 (1969).
- ⁷R. A. Jacobsen, J. A. Wunderlich und W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* 14, 498 (1961).
- ⁸F. R. Ahmed, S. R. Hall, M. E. Pippy und C. P. Saunderson, *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System* National Research Council, Ottawa (1966).
- ⁹*International Tables for X-ray Crystallography* (1962) Vol. III. Kynoch Press, Birmingham (1962).
- ¹⁰C. K. Johnson, *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794 (1965).