

Synthese und Röntgenstrukturanalyse eines Doppelt-donor-acceptor-substituierten Chinonmethids mit zentralem 1,6-Methano[10]annulen-Gerüst

**Richard Neidlein *^a, Georg Hartz^{a 1)}, Alfred Gieren *^b, Helmut Betz^b
und Thomas Hübner^b**

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg, und

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I,
Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie^b,
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

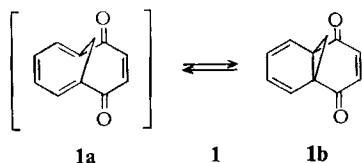
Eingegangen am 3. April 1984

Es wird über die Darstellung der Verbindungen **3 – 5** sowie deren spektroskopische Eigenschaften berichtet; **5** wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht.

Synthesis and X-Ray Structure Analysis of a Double-Donor-Acceptor-substituted Quinonemethide with Central 1,6-Methano[10]annulene Skeleton

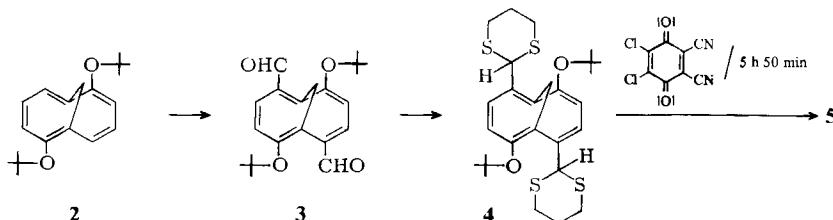
The synthesis of **3 – 5** as well as the spectroscopic properties of **3 – 5** are described; an X-ray structure analysis of **5** is reported.

Kürzlich berichteten wir über Synthesen, chemisches Reaktionsverhalten und physikalisch-chemische Eigenschaften einiger einfacher Donor-acceptor-substituierter schwefelhaltiger Chinonmethide^{2–5)} (= Chinomethane bzw. 4-Methylen-2,5-cyclohexadienonderivate), Chinodimethane bzw. Fulvene und Fulvalene (= Bi-2,4-cyclopentadien-1-ylidene), die sich formal vom überbrückten Dion **1⁶⁾** ableiten, welches allerdings nur in der valenzisomeren Form **1b** vorliegt. In diesem Zusammenhang interessierten auch solche überbrückten, vom 1,6-Methano[10]annulen (= Bicyclo[4.4.1]-undeca-1,3,5,7,9-pentaen) abgeleiteten Doppelt-donor-acceptor-stabilisierten Molekül-systeme, beispielsweise das Molekülsystem **5**; ferner die Frage, ob diese als Norcaradien-Valenzisomere – analog **5b** – existieren oder als Cycloheptatrien-Valenzisomere – analog **5c** – bzw. als Gemische von beiden.



Das Ausgangsprodukt 2,7-Di-*tert*-butoxy-1,6-methano[10]annulen (**2**)⁷⁾ wurde durch doppelte Metallierung bei 0 °C und durch anschließende Behandlung mit Dimethylformamid in wasserfreiem Ether in 59proz. Ausbeute in den Dialdehyd **3** übergeführt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3 wird die C_2 -Symmetrie der Verbindung deutlich; die Protonen der Brücke (-0.17 ppm), der *tert*-Butoxygruppe (1.16 ppm) und der Aldehydgruppe (10.81 ppm) erscheinen als Singulett, die Perimeterprotonen bilden ein AB-Signal bei 7.15 ($4,9\text{-H}$) und 8.04 ppm ($3,8\text{-H}$). Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum mit nur 9 Signalen steht im Einklang mit der Struktur 3.



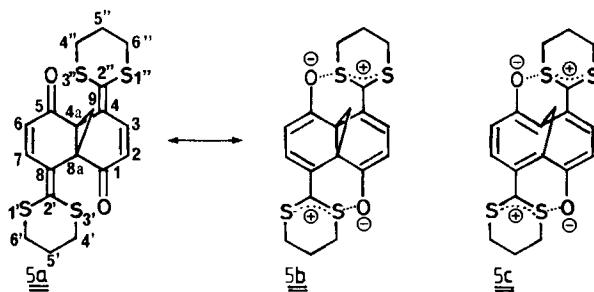
Der Dialdehyd **3** wird mit 1,3-Propandithiol in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfinsäure in Benzol bei Raumtemperatur thioacetalisiert; nach sc-Aufarbeitung konnte das stabile, kristallisierte Tetrathiobisacetal **4** in 63proz. Ausbeute isoliert werden. Die oxidative Etherspaltung von **4** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (**DDQ**) in wasserfreiem Benzol ergab in 40proz. Ausbeute das gelbe, kristalline Bis-chinonmethid **5**, welches durch die mesomeren Strukturen **5a**, **5b** sowie die valenz-isomere Struktur **5c** beschrieben werden kann.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **5** in CDCl₃, das infolge der Symmetrie nur wenige Signale aufweist, zeigt ein Singulett (2.18 ppm) für die Methylenbrücke, ein Multiplett (2.10 bis 3.47 ppm) für die Dithianprotonen sowie ein AX-Signal (7.45 und 5.66 ppm, $^3J = 10.2$ Hz) für die Protonen 3,7-H und 2,6-H.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** in CDCl_3 läßt entsprechend der symmetrischen Struktur nur 10 Signale erkennen. Die Resonanzfrequenz der Brückenkopfatome (42.94 ppm) liegt in dem für eine tricyclische Struktur erwarteten Bereich und der Vergleich mit verwandten Verbindungen¹⁾ ergibt, daß in den chemischen Verschiebungen der C-Atome der Acylketendithioacetalstruktur keine großen Unterschiede bestehen.

Molekülstruktur von 5

Die röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von **5** ist in Abb. 1a dargestellt. Die Kristallstruktur enthält das Racemat von **5**. Das Molekül besitzt eine nichtkristallographische Symmetrie der Punktgruppe $C_{\infty}(2)$ mit der zweizähligen Achse durch C(7)



und den Mittelpunkt der C(6) – C(8)-Bindung. In der Kristallstruktur weichen die Bindungslängen innerhalb der Fehlergrenzen nicht und die Bindungswinkel (Tab. 1) nur unwesentlich (maximal 2(0.2) $^{\circ}$) von dieser Symmetrie ab. Auch die durch die Nichtwasserstoffatome definierten Torsionswinkel (wurden hinterlegt) zeigen zwischen symmetriebezogenen Werten nur Abweichungen von maximal 9.4(0.2) $^{\circ}$.

Die Bindungsverhältnisse werden primär durch die Grenzstruktur **5a** beschrieben, weisen aber auf eine π -Elektronendelokalisation in den beiden zueinander symmetrischen, durch die Brückenkopf-C-Atome getrennten, konjugierten Doppelbindungssystemen hin. Diese kann durch eine Beteiligung der Grenzstruktur **5b** beschrieben werden. Innerhalb der Gruppierung (S(1), S(2)) – C(1) – C(5) – C(11) – C(10) – C(9) – O(1) und der hierzu symmetrieequivalenten Substruktur sind mit Bezug auf die Grenzstruktur **5a** die Einfachbindungen verkürzt und die Doppelbindungen verlängert. Die Verkürzung der C(1) – S- bzw. C(16) – S-Bindungen wird deutlich bei einem Vergleich mit den benachbarten C(H₂) – S-Bindungen, die um 0.06 Å länger sind, ein Mehrfaches des Betrages, den man allein auf Grund der Hybridisierungsunterschiede der C-Atome zu erwarten hätte. Wegen der beschriebenen π -Elektronendelokalisation ist die Torsion um C(1) – C(5) (bzw. C(15) – C(16)) so eingeschränkt, daß diese Atome und ihre Bindungspartner annähernd koplanar sind.

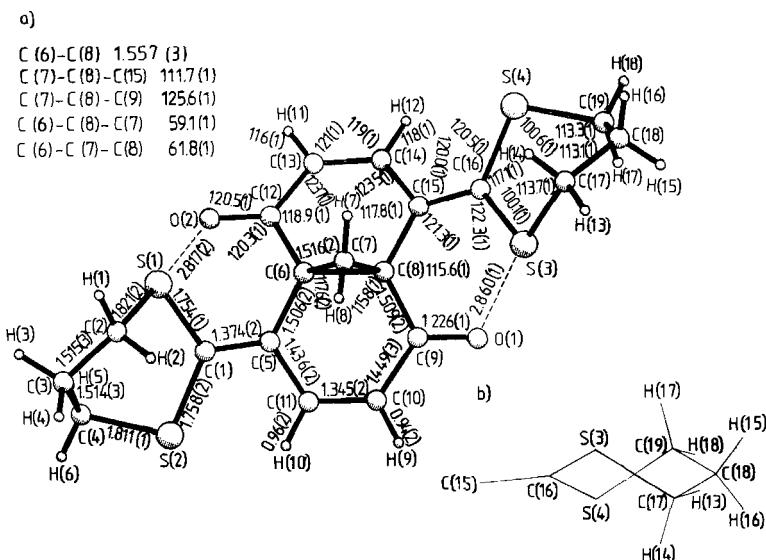


Abb. 1. a) Raumstruktur von **5**. Die angegebenen Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sind über die molekulare zweizählige Drehachse gemittelt
b) Twistkonformation des 1,3-Dithiangerüstes in einer Projektion entlang einer der pseudozweizähligen Symmetrieachsen dieser Substruktur

Trotz der konjugierten Doppelbindungssysteme sind die Sechsringe im tricyclischen Ring-System nicht eben. Dieses hat keine C_{2v} (*mm2*)-Symmetrie, sondern durch eine Verdrillung um die Längsachse des Naphthalinskeletts wird die Symmetrie auf C_2 (2) erniedrigt. Die carbocyclischen Sechsringe sind daher nicht eben, sondern zeigen eine flache, deformierte Halbwannenkonformation (Sofakonformation), wobei beim Ring mit C(5) das Brückenkopf-C-Atom C(6) am stärksten

aus der Ringebene abweicht und beim symmetriäquivalenten Ring (der mit C(15)) C(8). Durch die sich in der Verdrillung des tricyclischen Ringsystems manifestierende Symmetrierniedrigung werden die sterischen Spannungen (z. B. die *peri*-Wechselwirkung C(1) · · · O(2)) im durch die *peri*-Substitution entstandenen *all-cis*-1,6-Wechselwirkungssystem O(2) bis S(1) bzw. O(1) bis S(3) erniedrigt. Der relativ kurze S(1) – O(2)- bzw. S(3) – O(1)-Kontaktabstand von im Mittel 2.84 Å (Summe der van der Waals-Radien⁸) 3.2 Å deutet auf eine Coulombsche Anziehung zwischen S und O hin, wie sie in der Grenzstruktur **5b** zum Ausdruck kommt.

Tab. 1. Bindungsabstände und -winkel in 5

a) Bindungsabstände (Å)

S (1) – C (1)	1.757 (2)	S (3) – C (16)	1.751 (2)
S (1) – C (2)	1.823 (3)	S (3) – C (17)	1.819 (3)
S (2) – C (1)	1.760 (3)	S (4) – C (16)	1.755 (3)
S (2) – C (4)	1.811 (2)	S (4) – C (19)	1.811 (2)
O (1) – C (9)	1.229 (2)	O (2) – C (12)	1.223 (2)
C (1) – C (5)	1.376 (3)	C (16) – C (15)	1.371 (3)
C (2) – C (3)	1.520 (4)	C (17) – C (18)	1.510 (4)
C (3) – C (4)	1.511 (4)	C (18) – C (19)	1.517 (4)
C (5) – C (6)	1.505 (2)	C (8) – C (15)	1.506 (3)
C (6) – C (7)	1.515 (3)	C (8) – C (7)	1.516 (3)
C (8) – C (9)	1.505 (3)	C (6) – C (12)	1.513 (3)
C (9) – C (10)	1.444 (4)	C (12) – C (13)	1.453 (4)
C (10) – C (11)	1.344 (3)	C (13) – C (14)	1.345 (3)
C (11) – C (5)	1.435 (3)	C (14) – C (15)	1.436 (3)
C (6) – C (8)	1.557 (3)		

b) Bindungswinkel (°)

C(1)–S(1)–C(2)	99.7 (1)	C(16)–S(3)–C(17)	100.4 (1)
C(1)–S(2)–C(4)	100.7 (1)	C(16)–S(4)–C(19)	100.5 (1)
S(1)–C(1)–S(2)	116.8 (1)	S(3)–C(16)–S(4)	117.4 (1)
S(1)–C(2)–C(3)	113.3 (2)	S(3)–C(17)–C(18)	114.1 (2)
S(1)–C(1)–C(5)	122.9 (2)	S(3)–C(16)–C(15)	121.6 (2)
S(2)–C(1)–C(5)	120.2 (2)	S(4)–C(16)–C(15)	120.8 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	112.9 (2)	C(17)–C(18)–C(19)	113.3 (2)
C(3)–C(4)–S(2)	113.2 (2)	C(18)–C(19)–S(4)	113.3 (2)
C(1)–C(5)–C(6)	122.0 (2)	C(16)–C(15)–C(8)	120.6 (2)
C(1)–C(5)–C(11)	119.0 (2)	C(16)–C(15)–C(14)	121.0 (2)
C(5)–C(6)–C(12)	115.6 (1)	C(15)–C(8)–C(9)	115.6 (2)
C(8)–C(9)–O(1)	120.1 (2)	C(6)–C(12)–O(2)	120.5 (2)
C(10)–C(9)–O(1)	120.7 (2)	C(13)–C(12)–O(2)	120.3 (2)
C(8)–C(9)–C(10)	118.8 (2)	C(6)–C(12)–C(13)	118.9 (2)
C(9)–C(10)–C(11)	123.5 (2)	C(12)–C(13)–C(14)	123.8 (2)
C(10)–C(11)–C(5)	123.7 (2)	C(13)–C(14)–C(15)	123.2 (2)
C(11)–C(5)–C(6)	118.0 (2)	C(14)–C(15)–C(8)	117.6 (2)
C(9)–C(8)–C(7)	125.4 (2)	C(12)–C(6)–C(7)	125.7 (2)
C(9)–C(8)–C(6)	116.1 (2)	C(12)–C(6)–C(8)	115.4 (1)
C(5)–C(6)–C(7)	111.8 (2)	C(15)–C(8)–C(7)	111.5 (2)
C(5)–C(6)–C(8)	117.5 (2)	C(15)–C(8)–C(6)	117.7 (2)
C(8)–C(6)–C(7)	59.1 (1)	C(6)–C(8)–C(7)	59.1 (1)
C(6)–C(7)–C(8)	61.8 (1)		

Die transannulare C(6) – C(8)-Bindung im Cyclopropanring ist mit einer Länge von 1.557 Å deutlich länger als die beiden anderen C – C-Bindungen im Dreiring (1.516 Å). Dies führt zu einer Vergrößerung des C – C – C-Winkels an der Methylenbrücke gegenüber den beiden anderen Winkeln im Cyclopropanring (61.8 gegenüber 59.1°). Während die von der Methylengruppe ausgehenden C – C-Bindungen mit ihrer Verkürzung von ca. 0.02 Å gegenüber einer normalen C – C-Einfachbindung (sp^3 – sp^3) den Erwartungswerten⁹ im Cyclopropan entsprechen, ist die transannulare C – C-Bindung sogar noch länger als eine normale C – C-Einfachbindung (sp^3 – sp^3). Die von den Brückenkopf-C-Atomen (C(6) und C(8)) ausgehenden C – C-Einfachbindungen (sp^3 – sp^2) zu den π -Konjugationssystemen sind mit Längen von 1.509 und 1.506 Å geringfügig (0.01 Å) kürzer als für diesen Bindungstyp erwartet (1.52 Å¹⁰). Die Verkürzung dieser Bindungen kann durch einen im Vergleich zu sp^3 verstärkten s-Anteil der an diesen σ -Bindungen beteiligten Orbitale der Brückenkopf-C-Atome erklärt werden. Für eine derartige Umhybridisierung spricht,

daß alle von diesen Bindungsvektoren an den Brückenkopf-C-Atomen C(6) und C(8) gebildeten Winkel größer als der Tetraederwinkel sind. Man kann die Verkürzung dieser Bindungen und gleichzeitig auch die Verlängerung der transannularen C – C-Bindung des Cyclopropans auch durch die Tendenz zur Ausbildung eines valenzisomeren Methano[10]annulensystems **5c** beschreiben.

Das sechsgliedrige 1,3-Dithiangerüst liegt in einer Twistkonformation (Abb. 1b) vor.

Wir danken der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für hilfreiche Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Professor Dr. E. Vogel, Institut für Organische Chemie der Universität Köln, für wertvolle Diskussionen, den Herren Dr. W. Kramer, G. Beutel sowie Frau G. Jost für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, den Herren Apotheker R. Lörwald, F. Beran und H. Rudy für die Anfertigung und Diskussion der Massenspektren, Frau B. Gotta, den Herren G. Beutel und D. Holzmann für die UV-, IR-Spektren und für die Elementaranalysen, der *Bayer AG* sowie der *Hoechst AG* für die Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktmiokroskop der Fa. Reichert, Wien, und Schmelzpunktapparatur nach Tottoli der Fa. Büchi, Zürich. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. – UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX 90 E, WM 250 (250 MHz bei ¹H, 62.89 MHz bei ¹³C) der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe, und T-60 A der Fa. Varian, Bremen; alle ¹H-NMR-Spektren wurden mit 16 K Datenpunkten aufgenommen, bei unterschiedlichen Sweepweiten im Bereich von 3000 bis 4500 Hz entspricht dies einer digitalen Auflösung von 0.37 bis 0.55 Hz/Punkt. – Massenspektren: MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen. – Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Firma Heraeus, Hanau.

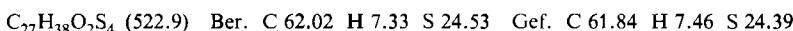
Synthesen

5,10-Di-tert-butoxy-1,6-methano[10]annulen-2,7-dicarbaldehyd (racem. 3): Zu einer Lösung von 43.83 g (153.3 mmol) 2,7-Di-tert-butoxy-1,6-methano[10]annulen (**2**)⁷ in 650 ml Ether (über LiAlH₄ destilliert) werden bei 0 °C 176 ml (367.8 mmol) einer 2.09 n n-BuLi-Lösung in n-Hexan getropft. Anschließend wird 4 h unter Rückfluß erhitzt, und nach Abkühlen auf 0 °C wird eine Mischung aus 125 ml (1.63 mol) Dimethylformamid und 50 ml Ether zugetropft. Unter Erwärmung auf Raumtemp. wird sodann 3 h gerüttelt, nach Neutralisation mit 50 ml Eisessig bei –10 °C und Zusatz von 1000 ml Wasser wird mit Ether extrahiert (4 × 300 ml), gründlich mit gesättigter NaCl-Lösung (3 × 400 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat sicc. getrocknet. Umkristallisation aus Ethanol, orangefarbene Kristalle. Ausb. 31 g (59%). Schmp. 140 °C. – IR (KBr): 2980, 1660 (C=O), 1485, 1370, 1265, 1230, 1140, 1120, 860, 850 cm^{–1}. – UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 299 (4.40), 388 (4.09), 443 nm (3.60, sh). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = –0.17 (s, 2 H, CH₂-11), 1.16 (s, 18 H, tBu), 7.15 (d, AB-Signal, ³J = 10.6 Hz, 2 H, 4,9-H), 8.04 (d, AB-Signal, ³J = 10.6 Hz, 2 H, 3,8-H), 10.81 (s, 2 H, CHO). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 28.96 (q, C(CH₃)₃), 31.53 (t, C-11), 83.34 (s, CMe₃), 114.15 (s, C-1,6), 121.59 (d, C-4,9), 130.35 (d, C-3,8), 134.96 (s, C-2,7), 157.21 (s, C-5,10), 189.94 (d, CHO). – MS (100 eV, 120 °C): m/e (%) = 342 (4, M⁺), 286 (7), 231 (12), 230 (78), 229 (11), 213 (15), 202 (14), 201 (67), 185 (11), 173 (13).

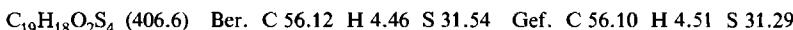


2,2'-(5,10-Di-tert-butoxy-1,6-methano[10]annulen-2,7-diyl)bis(1,3-dithian) (racem. 4): Eine Lösung von 7.00 g (20.47 mmol) **3** in 200 ml wasserfreiem Benzol wird mit 4.65 g (43.1 mmol)

1,3-Propandithiol und 380 mg (2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Nach 18 h Rühren werden weitere 0.88 g (8.2 mmol) 1,3-Propandithiol und 380 mg *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben. Nach insgesamt 42 h wird mit 150 ml 5proz. KOH-Lösung alkalisch gemacht, die organische Phase noch zweimal mit 100 ml 5proz. KOH-Lösung gewaschen; die vereinigten Waschwasser werden mit Ether extrahiert (2×150 ml) und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung (2×200 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat sicc. und Abdampfen des Lösungsmittels wird über eine neutrale Aluminiumoxidsäule [Akt. III, 40 cm \times 6 cm Ø, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (3 : 7 \rightarrow 7 : 3)] chromatographiert. Das Tetrathioacetal 3 wird als hellgelbe Fraktion eluiert, kristallisiert beim Eindampfen der Lösung und wird aus *n*-Hexan/Tetrachlorkohlenstoff (1 : 1) umkristallisiert. Ausb. 6.71 g (63%) hellgelbe Kristalle. Schmp. 201–202°C. – IR (KBr): 2970, 2940, 2900, 1450, 1420, 1390, 1365, 1275, 1250, 1150, 1130, 1105, 885, 875, 780 cm⁻¹. – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{\max} (lg ε) = 278 (4.58), 342 nm (3.99). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = -0.25 (s, 2H, CH_2 -11), 1.28 (s, 18H, *tBu*), 1.71–3.37 (m, 12H), 6.35 (s, 2H, 2'-H), 6.86 (d, AB-Signal, 3J = 10.5 Hz, 2H, 4,9-H), 7.36 (d, AB-Signal, 3J = 10.5 Hz, 2H, 3,8-H). – MS (100 eV, 190°C): *m/e* (%) = 524 (7, M + 2), 522 (18, M⁺), 410 (12), 305 (14), 304 (32), 303 (100), 229 (19), 228 (12), 227 (14), 198 (14), 197 (31).



4,8-Di-1,3-dithian-2-yliden-4,4a,8a-tetrahydro-4a,8a-methano-1,5-naphthochinon (racem. 5): Eine Lösung von 7.85 g (15.04 mmol) 4 in 600 ml wasserfreiem Benzol wird unter Argonatmosphäre in einem ausgeheizten Kolben mit 7.16 g (31.54 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ) versetzt. Die Lösung wird 5 h 50 min unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen auf eine neutrale Aluminiumoxidsäule (Akt. V, 15 cm \times 6 cm Ø) aufgetragen und anschließend mit CH_2Cl_2 eluiert, wobei ein Teil nichtumgesetztes Edukt (das zuerst eluiert wird) abgetrennt werden kann. Tiefgelbe Hauptfraktion, die nach Entfernen des Lösungsmittels aus viel Dioxan umkristallisiert wird. Ausb. 2.43 g (40%) gelbe Kristalle. Schmp. 260–262°C (Zers.). – IR (KBr): 2920, 1640, 1625, 1570, 1490, 1420, 1290, 1260, 1245, 1055, 565 cm⁻¹. – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{\max} (lg ε) = 276 (4.03), 384 nm (4.54). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 2.18 (s, 2H, CH_2 -9), 2.10–3.47 (m, 12H), 5.66 (d, AX-Signal, 3J = 10.2 Hz, 2H, 2,6-H), 7.45 (d, AX-Signal, 3J = 10.2 Hz, 2H, 3,7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 24.32 (t, SCH_2 – CH_2), 29.12 (t), 29.55 (t), 29.94 (t), 42.94 (s, C-4a,8a), 118.79 (d, C-2,6), 127.81 (s, C-4,8), 137.50 (d, C-3,7), 151.96 (s, C-2',2''), 191.54 (s, C-1,5). – MS (100 eV, 340°C): *m/e* (%) = 408 (8, M + 2), 407 (7, M + 1), 406 (32, M⁺), 359 (17), 346 (12), 332 (16), 317 (10), 303 (12), 285 (11), 258 (16), 230 (11), 229 (17), 201 (17), 186 (10), 171 (12), 158 (24).



Röntgenstrukturanalyse von 5

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Dioxan gewonnen. Mit photographischen Methoden (Präzessions- und Weißenbergaufnahmen) wurden Gitterkonstanten näherungsweise bestimmt und die beiden Alternativraumgruppen *P*1 und *P*1 festgelegt. Der gelbgefärbte, rautenförmige Meßkristall hatte die Dimensionen 0.46 \times 0.20 \times 0.11 mm. Die angegebenen Gitterkonstanten wurden über die Winkelpositionen von 23 Reflexen mit einem Nonius CAD4-Einkristalldiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) bestimmt: a = 7.180(1), b = 10.321(2), c = 12.927(3) Å, α = 95.63(2), β = 97.97(2), γ = 102.23(1) $^\circ$; V = 919.1 Å³, D_0 = 1.46 gcm⁻³, D_x = 1.469 gcm⁻³, Z = 2. Mit dem erwähnten Einkristalldiffraktometer wurden bei 20°C bis zu einem maximalen 2Θ-Winkel von 60° mit Mo- K_α -Strahlung in der $\omega/2\Theta$ -Abtastung 4860 unabhängige Reflexe vermessen, von denen 3396 beobachtete mit $I > 2\sigma(I)$ zur Strukturlösung herangezogen wurden. Die Daten wurden empirisch absorptionskorrigiert ($\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ = 0.47 mm⁻¹) über ψ -Abtastungen von 9 ausgewähl-

ten Reflexen¹¹⁾. Eine *E*-Wert-Statistik entschied zwischen den beiden Alternativraumgruppen eindeutig für die zentrosymmetrische *P*₁.

Gelöst wurde die Struktur mit Direkten Methoden¹²⁾. Eine *E*-Fourier-Synthese (225 *E*-Werte ≥ 1.9 , ≤ 5.2) zeigte vier hohe Maxima pro asymmetrischer Einheit, die einem S₄-Fragment eines Moleküls von **5** zugeordnet werden konnten. Eine nachfolgende Fourier-Synthese lieferte jedoch nicht das Bild der Gesamtstruktur, woraus auf eine Ursprungsverschiebung des S₄-Fragments geschlossen wurde. Deshalb wurde mit einem S₄-Fragment als Partialstruktur eine Fourier-Synthese in der azentrischen Raumgruppe *P*₁ gerechnet. In dieser Fourier-Synthese war das zweite, zum ersten zentrosymmetrische S₄-Fragment in der Elementarzelle eindeutig sichtbar. Unter Berücksichtigung der sich aus dieser Fourier-Synthese ergebenden Ursprungsverschiebung lieferte eine Fourier-Synthese in der Raumgruppe *P*₁ alle Nichtwasserstoffatomepositionen. Im Laufe der Strukturverfeinerung nach der Methode der Kleinsten Quadrate – erst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturparametern – wurden auch alle Wasserstoffatome positioniert und mit isotropen Temperatursfaktoren mit in die Verfeinerung einbezogen. Diese konvergierte bei $R = 0.036$ und $R_w = 0.037$ ($w = 1/\sigma^2(F_o) + 0.0005|F_o|^2$).

Der Großteil der Computerrechnungen wurde auf einer VAX 11/782-Anlage mit dem Programm SHEXL-76¹²⁾ ausgeführt. In der Tab. 2 sind die Atompositionen der Nichtwasserstoffatome nebst isotropen Temperaturparametern zusammengefaßt. Weitere Strukturdaten können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50852, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von 4,8-Di-1,3-dithian-2-yliden-4,4a,8,8a-tetrahydro-4a,8a-methano-1,5-naphthochinon (**5**). Die angegebenen isotropen Temperatursfaktoren errechnen sich als $\frac{1}{3}$ der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors

Atom	x/a	y/b	z/c	B (Å ²)
S (1)	0.61794(8)	-0.27581(5)	0.64678(4)	3.13(2)
S (2)	0.78582(8)	-0.14333(5)	0.47378(4)	3.10(2)
S (3)	0.83483(8)	0.35530(6)	0.98634(4)	3.01(2)
S (4)	0.46181(9)	0.28465(6)	1.06925(5)	3.42(2)
O (1)	0.7147(2)	0.3805(1)	0.7703(1)	3.21(7)
O (2)	0.2945(2)	-0.1669(1)	0.6667(1)	2.86(6)
C (1)	0.6745(3)	-0.1305(2)	0.5862(2)	2.17(7)
C (2)	0.8122(3)	-0.3541(2)	0.6161(2)	3.18(9)
C (3)	0.7910(4)	-0.4065(2)	0.5000(2)	3.55(10)
C (4)	0.7029(4)	-0.3206(2)	0.4283(2)	3.25(10)
C (5)	0.6477(3)	-0.0088(2)	0.6271(1)	2.05(7)
C (6)	0.5718(3)	0.0097(2)	0.7291(1)	1.97(7)
C (7)	0.7326(3)	0.0419(2)	0.8233(2)	2.36(8)
C (8)	0.6321(3)	0.1515(2)	0.7940(1)	1.99(7)
C (9)	0.7110(3)	0.2646(2)	0.7356(2)	2.20(7)
C (10)	0.7618(3)	0.2335(2)	0.6333(2)	2.77(8)
C (11)	0.7270(3)	0.1086(2)	0.5826(2)	2.48(8)
C (12)	0.3660(3)	-0.0651(2)	0.7283(2)	2.27(7)
C (13)	0.2494(3)	-0.0080(2)	0.7954(2)	3.02(9)
C (14)	0.3151(3)	0.1070(2)	0.8612(2)	2.99(9)
C (15)	0.5103(3)	0.1842(2)	0.8744(2)	2.26(7)
C (16)	0.5922(3)	0.2689(2)	0.9653(2)	2.43(7)
C (17)	0.8946(4)	0.3611(3)	1.1284(2)	3.37(10)
C (18)	0.7941(4)	0.4485(3)	1.1908(2)	3.80(11)
C (19)	0.5921(4)	0.4474(2)	1.1369(2)	3.83(11)

¹¹⁾ G. Hartz, Dissertation, Univ. Heidelberg 1984.

¹²⁾ H. Zeiner, Dissertation, Univ. Heidelberg 1981.

³⁾ R. Neidlein und H. Zeiner, Angew. Chem. **92**, 199 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 204 (1980); dort weitere Literatur.

⁴⁾ R. Neidlein und H. Zeiner, Angew. Chem. **93**, 1117 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 1032 (1981).

- 5) *R. Neidlein und H. Zeiner, Helv. Chim. Acta* **65**, 1333 (1982).
- 6) *E. Vogel, E. Lohmar, W. A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen und H. Günther, Angew. Chem.* **83**, 401 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 397 (1971).
- 7) *E. Lohmar, Dissertation, Univ. Köln 1967.*
- 8) *L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond*, p. 260, Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.
- 9) *F. H. Allen, Acta Crystallogr., Sect. B* **36**, 81 (1980).
- 10) Lit.⁸⁾, p. 233.
- 11) *A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Mathews, Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 351 (1968).
- 12) *G. M. Sheldrick, SHELX-76. Programm zur Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England (1976).*

[114/84]