

Synthesen mit Cyclobutadienen, 17<sup>1)</sup>**Bootförmig deformierte Arene: Die Kristall- und Molekülstruktur  
*vic*-tri-*tert*-butylsubstituierter Benzol-, Pyridin- und Phosphinin-Systeme**

Gerhard Maas\*, Jürgen Fink, Horst Wingert, Karsten Blatter und Manfred Regitz

Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 24. November 1986

Die Kristallstruktur der Arene bzw. Heteroarene **3**, **4** und **5** wurde durch Röntgenbeugung bestimmt. Die mit dem *vic*-Tri-*tert*-butyl-Substitutionsmuster verbundene räumliche Überfüllung führt zu einer starken Abweichung der aromatischen Ringe von der Planarität. In allen Fällen liegen unsymmetrische Bootkonformationen vor (Bug- und Heckwinkel: 30.1 und 11.6° in **3**, 25.5 und 12.9° in **4**), wovon die in **5** stark verdrillt ist. Die Verbindung **3** ist das am stärksten deformierte, nichtüberbrückte und nichtkondensierte Benzolderivat, für das bislang experimentelle Strukturdaten vorliegen; das Phosphinin **5** ist der am meisten verzerrte 6π-Aromat dieser Art überhaupt.

**Syntheses with Cyclobutadienes, 17<sup>1)</sup>. — Boat-like Deformed Arenes: The Crystal and Molecular Structure of *vic*-Tri-*tert*-butyl-Substituted Benzene, Pyridine, and Phosphinin Systems**

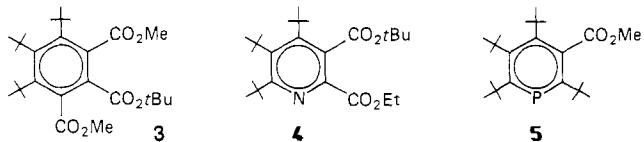
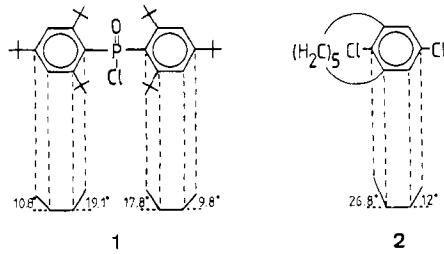
The crystal structure of arene **3** and heteroarenes **4**, **5** has been determined by X-ray diffraction. Steric overcrowding in the *vic*-tri-*tert*-butyl-substituted part of the molecules causes the aromatic rings to deviate strongly from planarity. Unsymmetrical boat conformations are found in all cases (bow and stern angles: 30.1 and 11.6° in **3**, 25.5 and 12.9° in **4**), the boat in **5** being rather twisted. Compound **3** represents the most strongly deformed non-bridged and non-condensed benzene derivative for which experimental data are available. Phosphinin **5** has the most distorted non-bridged and non-condensed 6π aromatic system known so far.

Sterische Zwänge können im Aren-System zu beachtlichen Abweichungen des σ-Gerüstes von der Planarität führen, die sich in verschiedenen Geometrien dokumentieren können. Der Normalfall scheint eine bootförmige Struktur zu sein, wie sie in vielen Cyclophanen<sup>2)</sup> und in sterisch aufwendig 1,2,3-trisubstituierten Benzolen<sup>3)</sup> angetroffen wird. Darüber hinaus sind auch Beispiele mit einer mehr<sup>4)</sup> oder minder<sup>2,5)</sup> stark ausgeprägten Twist-Form des Benzolrings bekannt. In den inneren Ringen von Carbohelicenen liegen andererseits immerhin vier benachbarte C-Atome in einer Ebene, jedoch kann der Torsionswinkel an den innenseitig liegenden C-C-Bindungen Werte bis 30° erreichen<sup>6,7)</sup>. Für bootförmige Strukturen wurden die bisher größten Abweichungen von der Planarität eines nichtüberbrückten Benzolringes im Bugwinkel von **1**<sup>3a)</sup> ( $\alpha = 19.1$  bzw. 17.8°), für ein Cyclophan im entsprechenden Winkel von **2**<sup>8)</sup> ( $\alpha = 26.8^\circ$ ) gefunden. Nimmt man die Summe von Bug- und Heckwinkel als Maß für die Gesamtabweichung eines bootförmigen Benzols von der Planarität, so wurden experimentell die bislang höchsten Werte in den Strukturen von zwei [6]Paracyclophänen (41.4<sup>9)</sup> und 38.9<sup>10)</sup> sowie im [5]Metacyclophan **2**<sup>8)</sup> (38.8°) gefunden. Noch größere Werte

sagen Kraftfeld-<sup>11)</sup> und MNDO-<sup>12)</sup> Rechnungen für das [5]Paracyclophan voraus, das kürzlich durch Tieftemperaturphotolyse eines zugehörigen Dewar-Benzol-Isomeren erzeugt wurde, bei Temperaturen über 0°C aber nicht existenzfähig ist<sup>13)</sup>.

Anders als im 1,2,3-trisubstituierten Benzol **1**<sup>3a)</sup> sind die Sechsringe in vollständig mit aufwendigen Gruppen substituierten Benzolen fast planar. Die gegenseitige sterische Behinderung der Substituenten, die sich rund um den Ring fortsetzt, wird hier ausschließlich dadurch minimiert, daß die Substituenten abwechselnd nach oben und unten gegen die Ringebene versetzt sind. Beispiele hierfür finden sich in den Kristallstrukturen von Hexakis(trifluormethyl)benzol<sup>14)</sup> und Hexakis(trimethylgermyl)benzol<sup>15)</sup>, vergleichbare Geometrien werden von Kraftfeldrechnungen auch für Hexa-*tert*-butylbenzol und Hexakis(trimethylsilyl)benzol vorhergesagt<sup>15)</sup>.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zum Cycloadditionsverhalten von Tri-*tert*-butylcyclobutadiencarbonsäureestern gegenüber Alkinen<sup>16)</sup>, Nitrilen<sup>17)</sup> und Phosphinalkinen<sup>18)</sup> haben wir 4,5,6-Tri-*tert*-butyl-1,2,3-benzoltricarbonsäure-2-*tert*-butylester-1,3-dimethylester (**3**), 4,5,6-Tri-*tert*-butyl-2,3-pyridindicarbonsäure-3-*tert*-butylester-2-ethylester (**4**) und 2,4,5,6-Tetra-*tert*-butylphosphinin-3-carbonsäure-methylester (**5**) erhalten. Gemeinsames Strukturrelement dieser sterisch aufwendig substituierten Arene bzw.

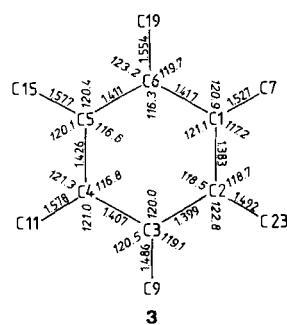
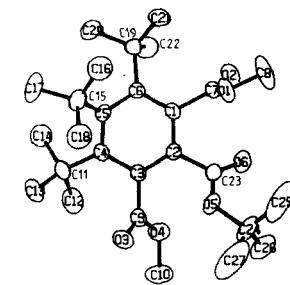


Heteroarene ist das *vic-Tri-tert-butyl*-Substitutionsmuster, das in Analogie zur Struktur von **1** eine signifikante *out-of-plane*-Deformation des aromatischen Rings erwarten läßt.

Abb. 1 zeigt die Molekülstrukturen von **3**, **4** und **5** sowie Bindungslängen und -winkel am jeweiligen aromatischen Gerüst. Die Seitenansicht der aromatischen Ringe (Abb. 2) bestätigt deren erwartete Abweichung von der Planarität; **3** und **4** haben eine unsymmetrische Bootkonformation, in **5** liegt eine stärker verdrillte Bootkonformation vor.

Der hohe Substitutionsgrad mit sterisch aufwendigen Substituenten äußert sich nicht nur in der Faltung des aromatischen Ringes, sondern auch in einigen signifikanten Abweichungen der Bindungslängen und -winkel von den für das jeweilige Hexagon typischen Standardwerten, wobei natürgemäß die Bindungswinkel die markanten Änderungen erfahren.

Im Benzol **3** liegen die C1–C2- und C2–C3-Bindungslängen im üblichen Bereich, die übrigen vier Bindungen sind um 0.02–0.03 Å länger als der Standardwert ( $1.395 \pm 0.003$  Å<sup>19)</sup>). Eine Alternanz der Bindungslängen im Sinne einer durch die Bootkonformation induzierten Cyclohexatrien-Struktur kann nicht festgestellt werden. Für die



Tab. 1). Bei den Bindungswinkeln fällt vor allem die deutliche Stauchung ( $3.2 - 3.7^\circ$ ) der *tert*-butylsubstituierten Ringatome C4, C5 und C6 auf sowie eine signifikante Pyramidalisierung an C5 (siehe auch Abb. 2). Die Stauchung der Innenwinkel bei gleichzeitiger Dehnung der Außenwinkel (für C5 ist wegen der Pyramidalisierung ein Referenzwert  $< 120^\circ$  zugrunde zu legen) schafft mehr Abstand zwischen den *tert*-Butylgruppen, so daß sterische Spannung abgebaut werden kann.

Im Pyridin **4** sind die N1—C1-, N1—C5- und C1—C2-Bindungslängen nicht signifikant verschieden von den Werten, die man im Pyridin selbst (Mikrowellenspektrum<sup>20)</sup>, Kristallstrukturanalyse<sup>21)</sup> und in substituierten Pyridinen<sup>22)</sup> antrifft, die übrigen Ringbindungen sind hingegen wiederum um  $0.02 - 0.04 \text{ \AA}$  gedehnt. Für die Innenwinkel findet man folgende Veränderungen gegenüber dem Pyridin selbst<sup>21)</sup>: N1,  $+3.7^\circ$ ; Cl,  $-1.9^\circ$ ; C2,  $-0.6^\circ$ ; C3,  $-2.1^\circ$ ; C4,  $-3.8^\circ$ ; C5,  $-3.9^\circ$ . Wiederum finden sich also die stärksten Änderungen in den (gestauchten) Innenwinkeln der *tert*-butylsubstituierten Ringatome C3, C4, C5. Ein zusätzlicher Abbau sterischer Spannung dokumentiert sich in der Aufweitung des Außenwinkels C4—C5—C22 ( $129.6 \pm 0.3^\circ$ ), die — anders als in **3** — nicht durch einen Substituenten am nächsten Ringatom (hier N1) behindert wird. Die Aufweitung des Innenwinkels am Stickstoff resultiert wahrscheinlich aus einer notwendigen Anpassung an die durch den Substituenteneinfluß veränderte Geometrie des Sechsringes; sie ist für substituierte Pyridine nicht ungewöhnlich.

Von Phosphininen erwartet man natürgemäß die stärkste Abweichung von der idealen Sechsring-Geometrie. Bezüglich der Bindungslängen notiert man nur für C3—C4 eine beachtliche Dehnung im Vergleich zum literaturbekannten 2,6-Dimethyl-4-phenylphosphinin<sup>23)</sup>, während sich durchweg größere Unterschiede in den Innenwinkeln des Sechsringes zeigen. Folgende Änderungen gegenüber den entsprechenden Winkeln (Mittelwerte für C1/C5 und C2/C4) im zitierten Phosphinin werden beobachtet: P,  $+2.1^\circ$ ; C1,  $-4.2^\circ$ ; C2,  $-0.6^\circ$ ; C3,  $-2.3^\circ$ ; C4,  $-7.8^\circ$ ; C5,  $-2.8^\circ$ . Wiederum findet man also deutliche Stauchungen an den *tert*-butylsubstituierten Ringatomen. Ähnlich wie in **4** kann ein zusätzlicher Abbau sterischer Spannung durch eine Vergrößerung des Außenwinkels C4—C5—C20 ( $126.5^\circ$ ) erreicht werden, wodurch die betreffende *tert*-Butylgruppe in Richtung zum Phosphoratom weggedreht wird.

Die Anordnung von *tert*-Butylgruppen an drei benachbarten  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatomen ist energetisch ungünstig, wenn die Bindungsvektoren der Substituenten alle in der durch diese drei Atome definierten Ebene liegen<sup>24)</sup>. In den Strukturen von **3**, **4** und **5** wird diese Situation durch folgende Änderungen der Bindungsgeometrie umgangen:

- Verkleinerung der Innenwinkel an den Ringatomen (siehe obige Diskussion und Abb. 1);
- Pyramidalisierung am mittleren der drei *tert*-butylsubstituierten Ringatome (C5 in **3**, C4 in **4**, C4 in **5**, siehe Abb. 2);
- Von der mittleren *tert*-Butylgruppe wegerichtete Aufweitung der Außenwinkel an den beiden benachbarten Ring-

atomen, sofern die Substitution am übernächsten Ringatom dies zuläßt;

d) Verlängerung der exocyclischen Bindungen zu den *tert*-Butylgruppen [auffälligerweise ist in allen drei Verbindungen eine der beiden äußeren  $\text{C}_{\text{sp}}^2 - \text{CMe}_3$ -Bindungen nur wenig länger als der normale Wert von  $1.53 \pm 0.01 \text{ \AA}$ <sup>19)</sup>, die beiden anderen sind signifikant gedehnt ( $1.574 - 1.581 \text{ \AA}$ , Standardabweichungen  $0.003 - 0.004 \text{ \AA}$ ]);

e) Deformation zu einer unsymmetrischen Bootform, in der das die mittlere *tert*-Butylgruppe tragende C-Atom an einer (u. zw. der höheren) Bootsspitze liegt und der dortige Substituent zusätzlich noch auf die konkave Seite des Boots ausweicht (Winkel  $\beta_1$  in Abb. 3); diese „Maßnahme“ bestätigt, offensichtlich ohne Preisgabe einer effektiven Überlappung des  $\pi$ -Systems<sup>3,8)</sup>, die ekliptische Anordnung der drei benachbarten *tert*-Butylgruppen (siehe Abb. 2) und leistet den wohl größten Beitrag zum Abbau sterischer Spannung.

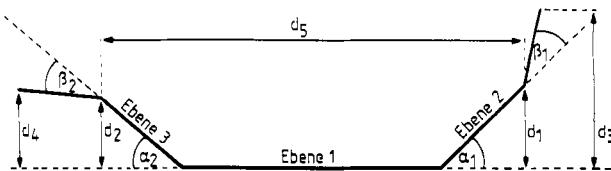


Abb. 3. Definition charakteristischer geometrischer Parameter in den Strukturen von **3**, **4** und **5**

Im Gegensatz dazu kann, wie die Kristallstrukturanalyse von 1,2,4,5-Tetra-*tert*-butylbenzol zeigt, die *ortho*-Di-*tert*-butyl-Substitution schon durch Bindungsaufweitung und *in-plane*-Winkeldeformation energetisch verkraftet werden, ohne daß eine Abweichung des Benzolrings von der Planarität stattfinden muß<sup>25)</sup>.

Die nichtplanare Struktur der aromatischen Systeme von **3**, **4** und **5** geht aus Abb. 3 anschaulich hervor; die zugehörigen geometrischen Daten stehen in Tab. 2. In **3** und **4** wird die als „Ebene 1“ bezeichnete Basisebene des Boots als Least-squares-Ebene von vier Atomen definiert, deren Abweichungen der vierfachen Standardabweichung entsprechen. Die durch die drei *tert*-butylsubstituierten Ringatome festgelegte Ebene ist gegenüber der Basisebene weitaus stärker abgewinkelt (**3**:  $30.1^\circ$ ; **4**:  $25.5^\circ$ ) als die gegenüberliegende Bootsspitze (**3**:  $11.6^\circ$ ; **4**:  $12.9^\circ$ ). Der Faltungswinkel von  $30.1^\circ$  in **3** ist die größte *out-of-plane*-Deformation, die bisher an einem Benzolderivat, auch solchen vom Cyclophan-Typ, experimentell beobachtet wurde; die Summe der Faltungswinkel  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  ( $41.7^\circ$ ) — als Gesamtmaß der Abweichung des Arens von der Planarität — liegt ebenfalls noch über dem höchsten bislang bekannten Wert in einem [6]Paracyclophan<sup>9)</sup> (siehe Einleitung). Selbst der Winkel  $\beta_1$ , der die Auslenkung der mittleren *tBu*-Gruppe aus der Ebene C3—C4—C5 auf die konkave Seite des Boots beschreibt und somit auch ein Maß für die Pyramidalisierung von C4 ist, liegt noch über dem entsprechenden Wert in **1** ( $10.3^\circ$ <sup>3a</sup>). Eine im Hinblick auf eine effektivere Überlappung des  $\pi$ -Systems günstigere Orientierung der C5-*tBu*-Gruppe auf die konvexe Seite des Boots lassen, wie auch in **1**, die benachbarten *tBu*-Gruppen an C4 und C6 nicht zu.

Tab. 2. Geometrische Parameter zur Charakterisierung der Bootformen von **3**, **4** und **5**; zur Definition von  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  und  $d_1 - d_5$  siehe Abb. 3

		<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<i>Ebenen</i> <sup>a)</sup>	Ebene 1	C1—C3—C4—C6 (−0.012, 0.012, −0.012, 0.012)	N1—C2—C3—C5 (0.013, −0.012, 0.012, −0.013)	P1—C2—C3—C5 (−0.035, 0.044, −0.049, 0.040)
	Ebene 2	C4—C5—C6	C3—C4—C5	C3—C4—C5
	Ebene 3	C1—C2—C3	N1—C1—C2	P1—C1—C2
<i>Winkel [°]</i> <sup>b)</sup>	$\alpha_1$	30.1	25.5	33.7
	$\alpha_2$	11.6	12.9	17.9
	$\beta_1$	16.4	14.8	13.9
	$\beta_2$	2.9	0.5	8.4
<i>Abstände [Å]</i>	$d_1$	0.373	0.330	0.407
	$d_2$	0.143	0.146	0.252
	$d_3$	1.518	1.349	1.567
	$d_4$	0.369	0.467	0.508
	$d_5$	2.763	2.706	2.941

<sup>a)</sup> In Klammern: Abstände der Atome von der Least-squares-Ebene. — <sup>b)</sup> Der Winkel  $\alpha$  ist ein Interplanarwinkel,  $\beta$  ist der Winkel zwischen einer Ebene und einem C—C-Bindungsvektor.

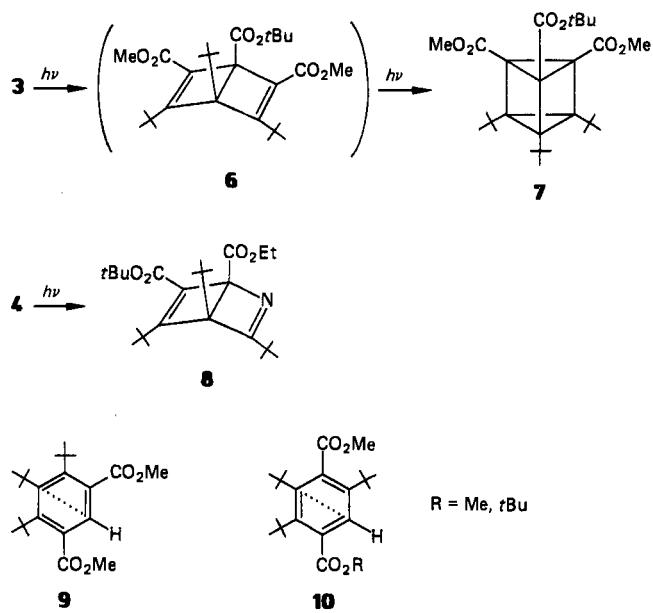
Das Pyridin-Derivat **4** hat eine in allen Punkten sehr ähnliche Geometrie wie **3**, wenn auch die Torsionswinkel an den *tert*-butylsubstituierten C—C-Bindungen (siehe Abb. 2) und die Faltungswinkel am Boot mit Ausnahme von  $\alpha_2$  (siehe Tab. 2) durchweg geringer sind. Dennoch ist die Bootkonformation stärker ausgeprägt als in denjenigen Pyridinophanen, für die bislang Strukturdaten vorliegen<sup>26)</sup>. So ist z.B. die Abweichung der Bootspitze C4 von der Basisebene in **4** mit 0.330 Å fast doppelt so groß wie im [2,2](2,5)-Furano(2,5)pyridinophan (0.169 Å)<sup>27)</sup>.

Im Phosphinin **5** liegt eine relativ stark verdrillte Bootform vor, wie sich aus Größe und Vorzeichen der Torsionswinkel (Abb. 2) ableiten läßt. Bezüglich der als Least-squares-Ebene von P1, C2, C3 und C5 definierten Basisebene zeigen die Interplanarwinkel zu den Bootspitzen noch größere Werte (33.7, 17.9°) als in **3** und **4**. Damit ist **5** die Verbindung mit dem am stärksten deformierten, nichtkondensierten und nichtverbrückten 6π-System überhaupt.

### Konsequenzen für die chemische Reaktivität

Photochemisch lassen sich das Benzolderivat **3** und das Pyridin **4** in die entsprechenden Dewar-Benzol- bzw. Dewar-Pyridin-Isomeren **6**<sup>16)</sup> und **8**<sup>17)</sup> umwandeln, wobei **6** unter den Reaktionsbedingungen eine spontane intramolekulare [2+2]-Cycloaddition zum Prismen **7** eingeht.

Die C/C-Verknüpfung zum bicyclischen Valenzisomeren findet also in beiden Fällen ausschließlich zwischen den Atomen statt, die sich an Bug und Heck der bootförmigen Sechsringe von **3** und **4** befinden. Die denkbaren alternativen 1,4-C,C-Cyclisierungen (eine Möglichkeit für **4**, zwei Möglichkeiten für **3**, die jedoch zum selben Produkt führen würden) werden nicht beobachtet. Auch im Benzolderivat **9**, das wie **3** und **4** durch eine *vic*-*tert*-butyl-Substitution gekennzeichnet ist und deswegen ebenfalls in einer Bootkonformation vorliegen dürfte, erfolgt photochemisch nur die Bildung desjenigen Dewar-Benzols, in dem die mittlere *tert*-Bu-Gruppe sich an einem Brückenkopf befindet<sup>28)</sup>. Diese Selektivität mag thermodynamisch zu begründen sein, da



nur in den jeweiligen Valenzisomeren **6** bzw. **8** keine eklipptischen Wechselwirkungen zwischen *tert*-Bu-Gruppen auftreten. Die photochemische Isomerisierung von **10** zum Dewar-Benzol, die ausschließlich im Sinne der gepunkteten Linie erfolgt, scheint dieses Argument zu unterstützen; **10** trägt nur noch zwei benachbarte *tert*-Butylgruppen und dürfte, wenn überhaupt, nur noch schwach von der Planarität des aromatischen Rings abweichen, so daß die Konformation des Grundzustands als reaktionslenkender Faktor entfallen würde.

In den bootförmigen Aromaten **3**, **4** und **9** ist jedoch eine der Bindungsknüpfung förderliche Überlappung der p-Orbitale an den Spitzen des Boots möglich, die in diesem Maße nicht für die anderen 1,4-ständigen Kohlenstoffatome gilt. Entscheidend hierfür dürfte nicht die Tatsache sein, daß der Abstand  $d_5$  zwischen den Atomen an der Bootspitze kürzer ist als die anderen 1,4-Abstände (Differenz zum nächstlängeren Kontakt 0.01 Å in **3**, 0.025 Å in **4**), als vielmehr die

Neigung der p-Orbitale relativ zueinander. Die Möglichkeit zur Überlappung wird durch die Richtung der Pyramidalisierung an C5 in **3** bzw. C4 in **4** gefördert, an C2 in **3** (C1 in **4**) nicht wesentlich vermindert (siehe die Winkel  $\beta_1$  und  $\beta_2$ , Tab. 2).

Ähnliche Überlegungen lassen sich auf das Phosphinin **5** nicht anwenden, da das Ergebnis der photochemischen Isomerisierung nicht ein Dewar-Phosphinin, sondern ein Phosphabenzvalen mit  $\lambda^3, \sigma^3$ -Phosphor ist, wobei über mögliche Zwischenstufen dieser Umwandlung keine Erkenntnisse vorliegen<sup>18)</sup>. Immerhin bleibt festzustellen, daß im Dewar-Phosphinin, welches aus der Bindungsknüpfung zwischen den Bootspitzen C1 und C4 resultieren würde, immer noch destabilisierende Wechselwirkungen zwischen ekliptisch stehenden tBu-Gruppen – nämlich denen an *beiden* Brückenskopfatomen – vorhanden wären.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## Experimenteller Teil

Die Synthese von **3**<sup>16)</sup>, **4**<sup>17)</sup> und **5**<sup>18)</sup> wurde bereits beschrieben.

### Kristallstrukturanalyse von **3**, **4** und **5** (siehe auch Tab. 3).

**Datensammlung:** Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD 4, monochromatisierte Cu-K $\alpha$ -Strahlung. Gitterkonstanten wurden aus den 2 $\Theta$ -Werten von 25 Reflexen bestimmt. Die Intensitätsmessungen wurden im  $\Theta/2\Theta$ -Scan durchgeführt [Scanweite ( $0.85 + 0.14 \tan \Theta$ )°, Scangeschwindigkeit  $1.67 - 5^\circ \text{ min}^{-1}$ ]. Zur Intensitätskontrolle dienten jeweils drei Referenzreflexe, der mit einer Ausgleichsgerade ermittelte maximale Intensitätsabfall betrug 0.3% (**3**), 2.0% (**4**) und 8.3% (**5**). Im ersten Fall wurde keine Datenkorrektur vorgenommen, in den beiden anderen Fällen wurde der Intensitätsabfall durch eine anisotrope Korrektur berücksichtigt. Absorptionskorrekturen wurden nicht durchgeführt.

**Strukturlösung und -verfeinerung**<sup>29)</sup>. Das Phasenproblem wurde mit dem Programm MULTAN 82 gelöst. Die Verfeinerung wurde mit einem Full-matrix-Least-squares-Versfahren durchgeführt. Was-

Tab. 3. Charakteristische Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3**, **4** und **5**

	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Formel	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>41</sub> N <sub>0</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>39</sub> O <sub>2</sub> P
Molmasse	462.2	419.6	378.6
Kristallgröße [mm]	0.60 · 0.60 · 0.15	0.50 · 0.45 · 0.35	0.55 · 0.45 · 0.30
Gitterkonstanten: $a$ [Å]	10.425(4)	14.872(4)	13.032(2)
$b$	26.079(15)	11.378(2)	10.988(9)
$c$	10.358(20)	15.442(3)	16.968(2)
$\beta$ [°]	108.65(5)	93.60(2)	108.45(1)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /n
Moleküle pro Elementarzelle	4	4	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.152	1.069	1.091
Absorptionskoeffizient $\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	6.1	5.3	11.3
$\theta_{\min}$ , $\theta_{\max}$ [°]	2,62	2,60	4,60
Anzahl der unabhängigen Reflexe	4178	3864	3405
Anzahl der beobachteten Reflexe	3817	3453	3131
$ F  > 2\sigma( F )$			
Anzahl der verfeinerten Parameter	466	435	391
R-Wert	0.078	0.075	0.045
$R_w = (\sum  F ^2 / \sum F_0^2)^{1/2}$	0.090	0.067	0.043
Maximales Shift/Error-Verhältnis	0.50	0.87	0.68
Größte Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.55	0.40	0.33

serstoffatome wurden soweit wie möglich in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert, ansonsten berechnet und mit fixiertem B-Faktor isotrop mitverfeinert (die berechneten Atome H 13C, H 23B, H 23C und H 25C in **4** wurden nicht verfeinert). Für die Daten wurden in allen Fällen Einheitsgewichte gewählt. Die abschließenden Lage- und thermischen Parameter stehen in Tab. 4, 5 und 6<sup>30)</sup>.

Tab. 4. Lage- und thermische Parameter der Schweratome von **3**. Standardabweichungen stehen in Klammern.

$$B_{eq} = 4/3 \cdot \sum \Sigma_i \beta_{ij} \cdot a_i \cdot a_j$$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]	Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
C1	0.4711(3)	0.0650(1)	0.5183(3)	4.04(6)	C18	0.8977(5)	0.2294(2)	0.2970(5)	5.4 (1)
C2	0.4293(3)	0.1450(1)	0.5850(2)	4.01(6)	C19	0.8562(5)	0.2291(2)	0.2971(5)	5.3 (1)
C3	1.0018(3)	0.1182(1)	0.4124(3)	3.91(6)	C24	0.6832(5)	0.2351(2)	0.1119(8)	5.3 (1)
C4	0.9782(3)	0.1701(1)	0.5759(3)	3.48(6)	C15	0.5355(4)	0.1128(2)	0.0664(4)	3.37(3)
C5	0.8616(3)	0.0723(1)	0.6212(2)	3.40(6)	C16	0.4162(5)	0.0770(2)	0.0650(4)	4.7 (1)
C6	0.7216(3)	0.1143(2)	0.7121(3)	5.96(9)	C17	0.5033(6)	0.1339(2)	-0.0748(4)	5.4 (1)
C7	0.5521(3)	0.1331(1)	0.4289(3)	2.39(7)	C18	0.5546(6)	0.0748(2)	0.0585(4)	5.1 (1)
C8	0.7802(3)	0.1440(1)	0.4023(3)	2.31(7)	C19	0.5313(4)	0.1575(2)	0.2420(4)	2.97(8)
C9	0.7183(3)	0.1589(1)	0.2663(3)	2.42(7)	C21	0.2402(4)	0.1308(2)	0.2556(5)	4.4 (2)
C5	0.5800(3)	0.1445(1)	0.2031(2)	2.33(7)	C22	0.3531(4)	0.2158(2)	0.3396(5)	4.3 (1)
C6	0.4577(3)	0.1455(1)	0.2879(3)	2.24(7)	C23	0.7608(4)	0.1044(2)	0.6173(4)	3.16(8)
C7	0.4796(4)	0.1168(2)	0.5180(4)	3.09(8)	C24	0.9361(5)	0.0443(2)	0.7498(5)	0.0 (1)
C8	0.9302(2)	0.1110(2)	0.4651(2)	5.96(8)	C25	0.8348(4)	0.0116(3)	0.7917(3)	1.21 (2)
C9	1.0241(5)	0.1704(2)	0.2088(6)	5.31(8)	C27	1.0399(8)	0.0818(2)	0.8630(5)	6.1 (1)
C10	0.7503(4)	0.1969(2)	0.1909(3)	3.35(8)					

Tab. 5. Lage- und thermische Parameter der Schweratome von **4**. Standardabweichungen stehen in Klammern.

$$B_{eq} = 4/3 \cdot \sum \Sigma_i \beta_{ij} \cdot a_i \cdot a_j$$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]	Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
C1	0.6071(2)	0.1854(3)	0.1886(2)	5.80(6)	C11	0.6848(4)	-0.1646(4)	0.1377(3)	9.0 (1)
C2	0.5366(2)	0.1652(2)	0.1687(2)	7.24(7)	C12	0.7453(4)	-0.0371(3)	0.2589(3)	6.9 (1)
C3	0.8312(2)	0.1588(2)	0.1685(2)	5.85(6)	C13	0.8531(4)	0.1146(5)	0.1518(3)	8.5 (1)
C4	0.7324(2)	0.0245(2)	0.1053(2)	4.28(5)	C14	0.8521(4)	0.0885(2)	0.1518(3)	8.5 (1)
C5	0.6030(2)	0.2906(3)	0.0202(2)	4.39(6)	C15	0.9124(3)	0.2873(2)	-0.1148(3)	6.69 (3)
C6	0.6417(2)	0.2328(2)	0.0359(2)	3.82(7)	C16	0.5576(3)	0.2459(3)	0.0426(3)	7.7 (1)
C7	0.7339(2)	0.2140(3)	0.0473(2)	3.54(6)	C17	0.8688(3)	0.1018(4)	-0.0519(3)	6.7 (1)
C8	0.7854(2)	0.2797(3)	-0.0092(2)	3.82(7)	C18	0.7845(3)	0.4994(3)	-0.0590(3)	5.87 (9)
C9	0.7474(2)	0.0355(2)	-0.0542(2)	4.17(7)	C19	0.8592(3)	0.3107(2)	0.0131(3)	7.6 (1)
C10	0.6482(2)	0.3654(2)	0.1126(2)	4.12(7)	C20	0.8548(3)	0.1457(2)	0.0484(3)	8.9 (1)
C11	0.5844(2)	0.1862(3)	0.1136(2)	4.60(6)	C21	0.7112(4)	0.2877(2)	0.0523(3)	6.2 (2)
C12	0.4427(3)	0.1040(6)	0.1497(3)	9.7 (1)	C22	0.5858(3)	0.3391(4)	-0.1546(3)	6.8 (1)
C13	0.3692(4)	0.0555(7)	0.1035(4)	12.5 (2)	C23	0.6300(4)	0.4505(7)	-0.2227(3)	13.7 (2)
C14	0.1294(2)	0.1294(3)	0.1164(2)	4.12(7)	C24	0.5510(4)	0.2732(6)	-0.1915(3)	11.1 (2)
C15	0.7558(3)	-0.0742(3)	0.1664(3)	5.60(9)	C25	0.5025(4)	0.4584(7)	-0.2822(4)	13.8 (2)

Tab. 6. Lage- und thermische Parameter der Schweratome von **5**. Standardabweichungen stehen in Klammern.

$$B_{eq} = 4/3 \cdot \sum \Sigma_i \beta_{ij} \cdot a_i \cdot a_j$$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]	Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
P1	0.87234(5)	0.15084(5)	0.10693(4)	3.26(1)	C11	1.2424(3)	0.0630(3)	0.4382(2)	6.44(9)
C1	1.0499(2)	0.1659(1)	0.3990(1)	5.15(8)	C12	0.9140(2)	-0.1028(2)	0.3187(1)	3.95(6)
C2	1.1652(1)	0.0450(2)	0.3590(1)	4.41(2)	C13	1.3044(2)	-0.1362(3)	0.3983(2)	5.56(7)
C3	0.8616(2)	0.1688(2)	0.1985(2)	2.88(5)	C14	0.8382(2)	-0.0885(2)	0.3404(2)	5.35(7)
C4	0.9292(2)	0.1642(1)	0.2471(1)	2.75(4)	C15	0.8651(2)	-0.0203(2)	0.1184(2)	5.26(7)
C5	0.8023(2)	0.0405(2)	0.1642(1)	2.73(4)	C17	1.0463(2)	-0.2507(2)	0.2220(2)	4.7971
C6	0.8389(2)	0.1034(1)	3.00(5)	C18	0.8836(2)	-0.3144(2)	0.1069(2)	4.5318	
C7	1.0382(2)	0.2929(2)	0.2099(1)	3.43(5)	C19	1.0141(2)	-0.1590(3)	0.0848(2)	5.06(5)
C8	1.0247(3)	0.3830(3)	0.1255(2)	5.47(7)	C20	0.7375(2)	-0.0390(2)	0.2995(1)	3.85(6)
C9	1.1828(2)	0.2801(2)	0.2298(2)	4.95(7)	C21	0.6572(2)	-0.1256(3)	0.0633(2)	5.43(7)
C10	1.1668(2)	0.1048(2)	0.3469(1)	3.72(5)	C23	0.7597(3)	-0.0942(2)	-0.0464(2)	5.70(8)

### CAS-Registry-Nummern

3: 105190-53-2 / 4: 106880-63-1 / 5: 105858-37-5

- 1) 16. Mitteilung: U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **98** (1986) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 842.
- 2) P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Ed.), *Cyclophanes*, Kap. 5 ud 10, Academic Press, New York 1983.
- 3) a) M. Yoshifuiji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Angew. Chem.* **92** (1980) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 399; M. Yoshifuiji, I. Shima, N. Inamoto, T. Aoyama, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 3057. — b) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* **96** (1984) 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 618. — c) M. Yoshifuiji, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1109. — d) G. Müller, G. Reber, H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42** (1986) 1375.
- 4) R. A. Pascal, Jr., W. D. McMillan, D. van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5652.
- 5) a) H. Mizuno, K. Nishiguchi, T. Toyoda, T. Otsubo, S. Misumi, N. Morimoto, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33** (1977) 329. — b) Y. Koizumi, T. Toyoda, K. Miki, N. Kasai, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 239.

- <sup>6)</sup> J. Navaza, G. Tsoucaris, G. le Bas, A. Navaza, C. de Rango, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **88** (1979) 863.  
<sup>7)</sup> K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **127** (1985) 1.  
<sup>8)</sup> L. W. Jenneskens, J. C. Klamer, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, *Angew. Chem.* **96** (1984) 236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 238.  
<sup>9)</sup> Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, T. Hosaki, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1376.  
<sup>10)</sup> C. Krieger, J. Liebe, W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 707.  
<sup>11)</sup> N. L. Allinger, J. T. Sprague, T. Liljefors, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5100.  
<sup>12)</sup> H. Schmidt, A. Schweig, W. Thiel, M. Jones, Jr., *Chem. Ber.* **111** (1978) 1958.  
<sup>13)</sup> L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, P. A. Kraakman, L. A. M. Turkenburg, W. E. Kooihaas, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1986) 3716.  
<sup>14)</sup> M. H. Couldwell, B. R. Penfold, *J. Cryst. Mol. Struct.* **6** (1976) 59.  
<sup>15)</sup> W. Weisensteiner, I. I. Schuster, J. F. Blount, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6664.  
<sup>16)</sup> H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 244.  
<sup>17)</sup> J. Fink, M. Regitz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 139.  
<sup>18)</sup> J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **98** (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 280, sowie K. Blatter, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 85.  
<sup>19)</sup> International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, S. 276, The Kynoch Press, Birmingham 1968.
- <sup>20)</sup> G. O. Sorensen, L. Mahler, N. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Struct.* **20** (1974) 119.  
<sup>21)</sup> D. Mootz, H.-G. Wussow, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 1517.  
<sup>22)</sup> Siehe z.B.: N. Chaikum, M. R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B* **36** (1980) 3187; J. Longo, K. J. Franklin, M. F. Richardson, *ibid.* **38** (1982) 2721; N. Galešić, I. Matijašić, I. Leban, *ibid.* **38** (1982) 2275.  
<sup>23)</sup> J. C. J. Bart, J. J. Daly, *Angew. Chem.* **80** (1968) 843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 811.  
<sup>24)</sup> Die Spannungsenergie, die auf die beiden *ortho*-positionierten *t*Bu-Gruppen im 1,2-Di-*tert*-butylbenzol zurückgeht, wurde zu  $22.3 \pm 0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt: E. M. Arnett, J. C. Sanda, J. M. Bollinger, M. Barber, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5389.  
<sup>25)</sup> A. v. Bruijusvoost, L. Eilermann, H. v. d. Meer, C. H. Stam, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2527; C. H. Stam, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28** (1972) 2715.  
<sup>26)</sup> W. W. Paudler, M. D. Bezoari, in *Cyclophanes* (P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld, Ed.), Bd. II, S. 359ff., Academic Press, New York 1983.  
<sup>27)</sup> J. L. Atwood, W. E. Hunter, C. Wong, W. W. Paudler, *J. Heterocycl. Chem.* **12** (1975) 433.  
<sup>28)</sup> H. Wingert, H. Irngartinger, D. Kallfaß, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 825, nachstehend.  
<sup>29)</sup> Alle Rechnungen wurden mit Programmen des *Structure Determination Package* der Firma Enraf-Nonius (Delft/Holland) auf einem Kleinrechner PDP 11/23-plus durchgeführt.  
<sup>30)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52189, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[309/86]