

# Neue extrem deformierte (Biphenylen-)Kohlenwasserstoff-Gerüste

Jochen E. Schulz<sup>a</sup>, Kari Rissanen<sup>b</sup> und Fritz Vögtle<sup>\*\*</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Department of Chemistry, University of Jyväskylä<sup>b</sup>,  
PL 35, SF-40351 Jyväskylä, Finnland

Eingegangen am 18. Februar 1992

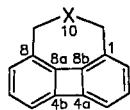
**Key Words:** [3](1,8)Biphenylenophane / Conformational mobility / Deformed molecules / Strained molecules / TosMIC cyclization

## New Extremely Deformed (Biphenylene)Hydrocarbon Skeletons

The tetracyclic carbon skeleton 2-oxo[3](1,8)biphenylenophane (**4**) was synthesized by cyclization of a mixture of the bis(bromomethyl) compounds **7a,b** with *p*-tolylsulfonylmethyl isocyanide. 2-Hydroxy[3](1,8)biphenylenophane (**5**) and the

[3](1,8)biphenylenophane hydrocarbon **6** were obtained by reduction of **4** with LiAlH<sub>4</sub> and NaBH<sub>4</sub>, respectively. X-ray analyses of **4** and **6** illustrate the dramatic deformation of bond lengths and angles in these molecules.

Die Deformation von Molekülen spielt schon immer eine wichtige Rolle in der präparativen und der theoretischen organischen Chemie. Nach der von A. von Baeyer bereits im vorigen Jahrhundert formulierten „Spannungstheorie“<sup>[1]</sup> besteht auch heute noch ein Anreiz, die Grenzen zu erforschen, innerhalb derer sich gegebene Strukturen verzerren lassen und bis zu denen sich in ein Molekülgerüst weitere Spannung einbringen lässt. Biphenylen — das bereits „vorgespannt“ ist — sollte ein geeignetes Gerüst zum Anlegen zusätzlicher Spannung bieten<sup>[2]</sup>.



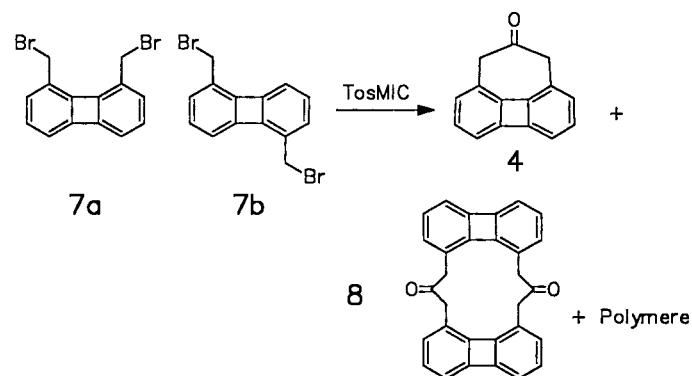
- 1 : X = S
- 2 : X = SO<sub>2</sub>
- 3 : X = C(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>
- 4 : X = CO
- 5 : X = CH(OH)
- 6 : X = CH<sub>2</sub>

1987 konnten die stark verzerrten, zu den carbocyclischen Verbindungen **4**, **5** und **6** hetera-anologen Verbindungen 2-Thia[3](1,8)biphenylenophan (**1**) und dessen Dioxid **2** synthetisiert werden<sup>[2]</sup>. Die Darstellung von **1** erfolgte durch Sulfid-Cyclisierung unter Verdünnungsbedingungen<sup>[3]</sup> und unter Einsatz basischer Caesiumsalze<sup>[4]</sup>. Durch Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde **2** erhalten. Danach wurde vergeblich versucht, den Carbocyclus **3** durch Umsetzung des Gemisches von 1,5- und 1,8-Bis(brommethyl)biphenylen (**7a,b**) mit Maleinsäure-diethylester zu erhalten<sup>[5]</sup>. Erst durch Nutzen neuer Erfahrungen bei Cyclisierungen mit „TosMIC“ an anderen Molekültypen<sup>[6]</sup> konnten wir nun drei Vertreter der carbocyclischen [3](1,8)Biphenylenophane, die Verbindungen **4–6**, darstellen und die starke Deformation der Molekülgerüste in **4** und **6** durch Röntgen-Kristallstrukturanalysen beweisen<sup>[7]</sup>.

## 1. Synthesen

Die Darstellung von 2-Oxo[3](1,8)biphenylenophan (**4**) gelang durch Umsetzung des Gemisches aus 1,5- und 1,8-

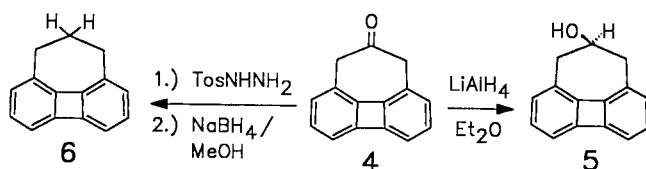
Bis(brommethyl)biphenylen (**7a** bzw. **7b**) mit *p*-Tolylsulfonylmethylisocyanid (TosMIC) in DMSO/Ether-Gemischen.



Nach der Methode von Logullo, Seitz und Friedman<sup>[8]</sup> wurde das Gemisch der Dimethylbiphenylene erhalten, welches durch anschließende NBS-Bromierung die Dibromverbindungen **7a** und **7b** mit 51% Ausbeute liefert, die nach der Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale im Verhältnis 55:45 zugunsten des 1,8-Isomers vorliegen. Die Umsetzung von äquimolaren Mengen **7a,b** und TosMIC unter Schutzgas mit einem Überschuss an Natriumhydrid, das als Suspension in trockenem Diethylether zu der Lösung der Reaktanten in 1:1 DMSO/Diethylether getropft wird, führt mit 17% Ausbeute<sup>[9]</sup> zum Carbocyclus **4**<sup>[10]</sup>. Bei Verwendung eines geringeren Lösungsmittelvolumens lässt sich in gleichen Anteilen wie **4** ein dimeres Produkt **8** mit der Konstitution eines 2,13-Dioxo[3](1,8)[3](1,8)biphenylenophans isolieren<sup>[11]</sup>, das ein signalarmes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liefert.

Obwohl die normale Carbonylreakтивität bei **4** vermindert zu sein scheint — die Umsetzung von **4** mit 4-Nitro- und 2,4-Dinitrophenylhydrazin liefert unter den üblichen Umsetzungsbedingungen keine Hydrazone — konnte der Alkohol **5** durch Reduktion von **4** mit LiAlH<sub>4</sub> in Diethylether erhalten werden. Weiterhin ließ sich die „Stammverbin-

dung“ der [3](1,8)Biphenylenophane, der Kohlenwasserstoff **6**, durch Reduktion des Tosylhydrazons von **4** mit  $\text{NaBH}_4$  in Methanol mit 7.5% Ausbeute darstellen.



## 2. Kristallstrukturanalysen von **4** und **6**

Bemerkenswerterweise sind sich die Molekülgeometrien der beiden Biphenylenophane **4** und **6** – sowohl in der dreiatomigen Brücke als auch im Biphenylgerüst – sehr ähnlich. Trotz der verschiedenen Hybridisierung des C10-Atoms in **4** und **6**, formal  $\text{sp}^2$ - bzw.  $\text{sp}^3$ -hybridisiert, sind die Bindungsabstände und -winkel dieser Molekülbereiche nahezu gleich; in **6** sind die Bindungsabstände C9–C10 bzw. C10–C11 nur um ca. 1 pm länger als die entsprechenden Bindungen in **4** (vgl. Tab. 1). Noch ähnlicher sind die Winkel C9–C10–C11, die für **4**  $123.3(2)^\circ$  und für die drei unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle von **6**  $123.6(3)$ ,  $123.4(4)$  und  $124.4(4)^\circ$  betragen. Die Werte für das formal  $\text{sp}^3$ -hybridisierte C-Atom in **6** sind erstaunlicherweise größer, obwohl die Idealwinkel von  $120$  bzw.  $109.5^\circ$  das Gegen teil erwarten ließen. Die stark ausgeprägte Deformation des Biphenylgerüsts spiegelt sich am deutlichsten in den Bindungslängen C4a–C4b und C8a–C8b sowie in den Bindungswinkeln C4–C4a–C4b und C4a–C4b–C5 wider (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] der Kristallstrukturanalysen von Biphenylen<sup>[17]</sup>, **1**, **4** und **6**

Bindungslängen, -winkel	Biphenylen	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>6</b>
C1–C8b	137.2(9)	135.6(3)	133.9(3)	134.1(3)
C1–C2	142.0(9)	140.9(4)	141.3(3)	140.7(4)
C1–C11	-	150.1(4)	151.7(3)	151.3(4)
C2–C3	138.0(9)	138.4(4)	138.0(3)	139.5(5)
C3–C4	142.1(9)	142.2(3)	141.7(3)	141.9(5)
C4–C4a	137.1(9)	135.5(4)	135.8(3)	135.8(4)
C4a–C8b	142.5(9)	140.9(4)	140.2(3)	140.6(4)
C4a–C4b	151.3(9)	154.9(3)	156.4(3)	156.0(4)
C8a–C8b	150.9(9)	145.9(3)	145.1(3)	145.3(3)
C10–C11	-	-	153.6(3)	154.9(4)
C2–C1–C8b	115.3(8)	113.2(2)	112.4(2)	112.3(3)
C1–C2–C3	121.9(8)	121.2(2)	120.4(2)	120.5(3)
C2–C3–C4	122.8(8)	123.6(3)	124.7(2)	124.6(3)
C3–C4–C4a	114.9(8)	115.2(2)	114.7(2)	114.4(3)
C1–C8b–C4a	122.6(8)	127.1(2)	129.2(2)	129.2(3)
C4a–C8b–C8a	90.0(8)	92.3(2)	92.2(2)	92.5(2)

Die markante strukturelle Ähnlichkeit der beiden Biphenylenophane **4** und **6** legt die Annahme nahe, daß das Biphenylgerüst hier sein Maximum der Deformation erreicht hat und daher der Siebenring fast unabhängig von der Substitution in der 2-Stellung in die vorliegende Geo-

metrie gezwungen wird. Mit anderen Worten: die Brücke kann kaum weiter verkürzt werden, wenn die Stabilität nicht drastisch absinken soll. Diese Annahme wird durch die noch stärkere Ausbildung der Boot-Konformation des Biphenylenkörpers beim Übergang von **4** zu **6** untermauert. Die Abweichung von der Planarität ist für **4** und **6** ähnlich und beträgt  $2.5(2)$  bzw.  $3.4(2)^\circ$  für **4** und  $4.5(4)$ ,  $4.5(4)$ ;  $2.6(4)$ ,  $2.6(4)$ ;  $4.5(3)$  und  $4.4(3)^\circ$  für die drei unabhängigen Moleküle im Kristallgitter von **6**. Diese Werte differieren deutlich von den beobachteten Winkeln im weniger deformierten Schwefelverbrückten Biphenylenophan **1**<sup>[2]</sup>, dessen Abweichungen von der Planarität  $1.5$  und  $2.3^\circ$  betragen.

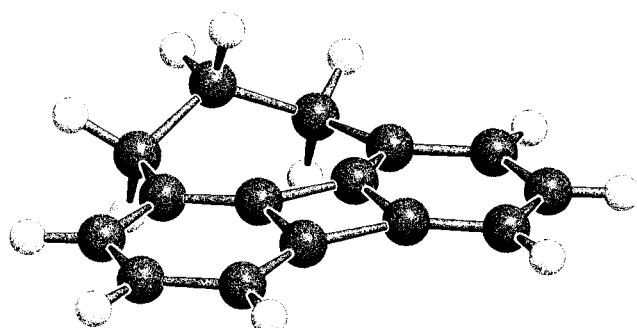
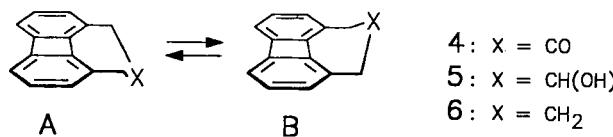


Abb. 1. Schakal-Plot<sup>[12]</sup> der Röntgen-Kristallstruktur von **6**

## 3. Dynamische Kernresonanz

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Biphenylenophane **4** und **5** erkennt man bei Raumtemperatur die Resonanzlinien bei erwarteter Feldstärke (vgl. Exp. Teil). Im Gegensatz zum Alkohol **5** (s. u.) findet man für **4** bei Abkühlung (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) bis  $-78^\circ\text{C}$  keine signifikante Änderung. Dies läßt auf eine im Vergleich zum Sulfid **1** niedrige Energiebarriere der Ringinversion  $\mathbf{4A} \rightleftharpoons \mathbf{4B}$  schließen.



Der Alkohol **5** hingegen zeigt für die Resonanz des Wasserstoffatoms  $\text{CH(OH)}$  bei Raumtemperatur ein breites, nicht aufgelöstes Signal, das bei tiefen Temperaturen (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) in zwei Multipletts im Verhältnis 1:1 aufspaltet. Durch Abschätzen der Koaleszenztemperatur ( $25^\circ\text{C}$ ) und Anwendung der Koaleszenzpunktmetode läßt sich für den Umklappvorgang  $\mathbf{5A} \rightleftharpoons \mathbf{5B}$  eine freie Aktivierungsenergie

Tab. 2. Vergleich der  $\Delta G^\ddagger$ -Werte von **1**, **2** und **5**

Verbindung	$T_c$ [K]	$\Delta v$ [Hz]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol $^{-1}$ ] <sup>[a]</sup>
<b>1</b>	239	31	49
<b>2</b>	263	61	53
<b>5</b>	298	31	62

<sup>[a]</sup> Geschätzter Fehler  $\pm 2$  kJ · mol $^{-1}$ .

von näherungsweise  $\Delta G^\ddagger = 62 \text{ kJ mol}^{-1}$  errechnen. Da in **5** durch die kürzere Klammer ein starreres Ringsystem vorliegt als in **1** und **2**<sup>[2]</sup>, ist für die Ringinversion eine höhere Energieschwelle zu überwinden.

## Experimenteller Teil

IR SP-1100 Pye Unicam Ltd., Bruker IFS 113v. — <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WM-250 (250 MHz), WH-200 (200 MHz), WH-90 (90 MHz). — <sup>13</sup>C-NMR WM-250 (62.89 MHz). — Schmp.: Kofler Mikroskop-Heiztisch. — MS: MS-30 und MS-50 A.E.I. — Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck). — Säulenchromatographie: Kieselgel (63–100 µm; Merck).

**2-Oxo/[3]/(1,8)biphenylenophan (4) und 2,13-Dioxo/[3.3]/(1,8)biphenylenophan (8):** 1.35 g (4.0 mmol) des Isomerengemisches 1,5- und 1,8-Bis(brommethyl)biphenylen (**7a,b**) werden mit 0.78 g (4.0 mmol) *p*-Tolylsulfonylmethylylisocyanid (TosMIC) in 350 ml trockenem DMSO und 650 ml trockenem Diethylether bei Raumtemperatur unter Ar gelöst. Hierzu tropft man unter heftigem Rühren eine Suspension von 0.23 g Natriumhydrid (80proz. in Paraffin) in 50 ml trockenem Ether. Die Zutropfzeit sollte mindestens 1 h betragen. Die Lösung färbt sich dabei rotbraun, und es bilden sich zwei Phasen. Man röhrt noch ca. 12 h bei Raumtemp. und gießt anschließend auf 50 ml Eis/Wasser-Gemisch. Der Diethylether wird abdestilliert und der Rückstand 5mal mit Dichlormethan (je 50 ml) extrahiert. Die vereinigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phasen werden dann zum Entfernen von DMSO 5mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, wobei ein rotbraunes Öl zurückbleibt. Dieses Rohprodukt wird mit einer Mischung aus 27 ml Diethylether und 13 ml Dichlormethan versetzt. Hierzu tropft man unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. 6.5 ml konz. Salzsäure, röhrt weitere 20 min und stellt mit 2 N NaOH alkalisch. Das entstehende Gemisch wird 7- bis 8mal mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch aufgearbeitet [SiO<sub>2</sub> (63–100 µm), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

**4:** Ausb. 60 mg (17%<sup>[3]</sup>), Schmp. 137–138°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1693 \text{ (C=O) cm}^{-1}$ . — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 228 \text{ nm (11524), 256 (24656), 280 (3112), 343 (2113), 362 (2216), 383 (817)}$ . — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.73$  (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.48–6.72 (m, 6H, Aren-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 49.4$  (C-9, -11), 118.8, 120.9, 127.4, 129.6 (C-1, -2, -3, -4, -5, -6, -7, -8), 148.6 und 150.5 (C-4a, -4b, -8a, -8b), 204.6 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z = 206.0731$  (ber. 206.0731, M<sup>+</sup>, 58.9%), 178.0771 (ber. 178.0782, M<sup>+</sup> – CO, 100%).

**8:** Ausb. 60 mg (34%<sup>[3]</sup>), Schmp. > 300°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1720 \text{ (C=O) cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.52$  (s, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.48 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4H, 2-/4-H), 6.58 (dd, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H, 4-/2-H), 6.73 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H, 3-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 413.1503 (ber. 412.1464) (100) [M<sup>+</sup>].

**C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O** Ber. C 83.70 H 5.15 Gef. C 83.40 H 4.96

**2-Hydroxy/[3]/(1,8)biphenylenophan (5):** Eine Lösung von 50 mg (0.24 mmol) **4** in 80 ml trockenem Diethylether wird innerhalb von 30 min zu einer Suspension aus 10 mg LiAlH<sub>4</sub> (LAH) in 20 ml wasserfreiem Diethylether getropft. Man erhitzt 1 h zum Sieden, läßt auf Raumtemp. abkühlen und hydrolysiert vorsichtig mit Eis/Wasser-Gemisch. Das gebildete Aluminiumhydroxid wird abfiltriert und die wäßrige Phase dreimal mit 20 ml Dichlormethan extrahiert. Das Aluminiumhydroxid wird mit Dichlormethan aufgeschlämmt und erneut abfiltriert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Zur Reinigung des gebildeten Alkohols **5** wird säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt und anschließend bei

130–150°C im Ölpumpenvakuum sublimiert; Ausb. 45 mg (89%). Schmp. 138–140°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3321 \text{ (OH) cm}^{-1}$ . — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 255 \text{ nm (42915), 333 (2581), 350 (2576), 384 (1843)}$ . — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta = 2.87$  (<sup>2</sup>J = 16.5, <sup>3</sup>J = 2.5 Hz) und 3.04 (<sup>2</sup>J = 16.5, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, ABX-System, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.45 (br, 1H, CH–OH), 6.40–6.70 (m, 6H, Aren-H); (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -65°C):  $\delta = 2.82$ , 3.05, 4.19 (m, 1H, CH–OH für Konformer A), 4.53 (m, 1H, CH–OH für Konformer B), 6.39–6.76; (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 70°C):  $\delta = 2.86$ , 3.10, 4.40 (m, 1H, CH–OH), 6.49–6.81. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 208.0894 (ber. 208.0888) (100) [M<sup>+</sup>], 179 (75) [M<sup>+</sup> – CHO], 178 (52) [M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>O].

**C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O · 1.25 H<sub>2</sub>O** Ber. C 78.06 H 6.33 Gef. C 77.85 H 6.45

**{3}/(1,8)Biphenylenophan (6):** Eine Lösung von 70 mg (0.34 mmol) **4** und 63 mg (0.34 mmol) Tosylhydrazin in 50 ml Methanol wird 2–3 h zum gelinden Sieden erhitzt. Anschließend wird bis zur Trockene eingedampft und das rohe Tosylhydrazon mit 1 g NaBH<sub>4</sub> in 25 ml Methanol zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen, versetzt mit 50 ml verd. Salzsäure, röhrt 15 min und neutralisiert mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Daraufhin extrahiert man 5mal mit 50 ml Dichlormethan, trocknet die vereinigten Extrakte mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und destilliert das Lösungsmittel ab. Zur Reinigung wird säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt und anschließend bei 50–80°C im Wasserstrahlpumpenvakuum sublimiert; Ausb. 4.9 mg (7.5%), Schmp. 77–79°C.  $R_f$  (DC, SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 0.87. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 243 \text{ nm (34071), 250 (24122), 318 (1277), 332 (1843), 349 (1818)}$ . — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.02$  [br, 2H, H<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 2.70 (dd, 4H, Aryl-CH<sub>2</sub>), 6.48–6.63 (m, 6H, Aren-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 192.0936 (ber. 192.0939) (100) [M<sup>+</sup>], 191.0860 (191.0861) (22.5) [M<sup>+</sup> – H], 190.0783 (190.0783) (13.2) [M<sup>+</sup> – 2H].

**Kristallstrukturanalyse von 4<sup>[14]</sup>:** Die Züchtung der Kristalle erfolgte durch langsames Verdunstenlassen einer Lösung von **4** in reinem Aceton. — Kristalldaten: Summenformel C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O, Masse 206.24 g mol<sup>-1</sup>, Kristallgröße 0.20 × 0.20 × 0.18 mm, Kristallfarbe gelb, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14),  $a = 1468.2(1)$ ,  $b = 555.7(2)$ ,  $c = 1273.9(2)$  pm,  $\beta = 96.29(1)$ ,  $V = 1033.2(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.326 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 432$ , CAD 4 (Enraf-Nonius)-Diffraktometer, Mo-K<sub>α</sub> ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ );  $\mu = 0.076 \text{ mm}^{-1}$ ;  $T = 296 \pm 1 \text{ K}$ ,  $2\Theta = 46^\circ$ ,  $hkl$ -Bereich:  $h = -1 \rightarrow 14$ ,  $k = -1 \rightarrow 6$ ,  $l = -16 \rightarrow 16$ ; 2141 gemessene Reflexe, 1423 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.017$ ), 1003 mit  $I > 3\sigma I$ , Lösung der Struktur mit direkten Methoden, Verfeinerung:

Tab. 3. Atomkoordinaten (mit Standardabweichungen) des Ketons  
4.  $U(\text{iso}) = [U(11) \cdot U(22) \cdot U(33)]^{1/3}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)
O(12)	0.4438(1)	0.0997(3)	0.1725(1)	0.0683
C(1)	0.2325(1)	-0.2922(4)	0.1866(1)	0.0475
C(2)	0.1557(2)	-0.3561(4)	0.1154(2)	0.0597
C(3)	0.0737(2)	-0.2353(5)	0.1165(2)	0.0669
C(4)	0.0588(1)	-0.0425(4)	0.1854(2)	0.0613
C(4a)	0.1323(1)	0.0158(4)	0.2550(1)	0.0496
C(4b)	0.1837(1)	0.1741(3)	0.3441(1)	0.0477
C(5)	0.1918(1)	0.3625(4)	0.4128(1)	0.0518
C(6)	0.2801(1)	0.3939(4)	0.4682(1)	0.0524
C(7)	0.3552(1)	0.2521(4)	0.4550(1)	0.0490
C(8)	0.3473(1)	0.0573(3)	0.3836(1)	0.0428
C(8a)	0.2618(1)	0.0319(4)	0.3346(1)	0.0461
C(8b)	0.2138(1)	-0.1142(4)	0.2518(1)	0.0477
C(9)	0.4191(1)	-0.1181(4)	0.3530(1)	0.0502
C(10)	0.4003(1)	-0.1956(4)	0.2368(2)	0.0489
C(11)	0.3297(1)	-0.3886(4)	0.1980(2)	0.0551

Tab. 4. Atomkoordinaten (mit Standardabweichungen) des Kohlenwasserstoffs **6**.  $U(\text{iso}) = [U(11) \cdot U(22) \cdot U(33)]^{1/3}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)
C(4b)	0.47664(7)	0.6356(3)	0.0388(4)	0.0504
C(5)	0.44050(8)	0.5605(4)	0.0571(4)	0.0588
C(6)	0.40755(8)	0.6618(4)	0.0052(4)	0.0620
C(7)	0.41061(8)	0.8228(4)	-0.0612(4)	0.0584
C(8)	0.44825(7)	0.9013(3)	-0.0833(4)	0.0505
C(8a)	0.47834(7)	0.8027(3)	-0.0276(4)	0.0472
C(9)	0.45934(8)	1.0704(3)	-0.1615(4)	0.0598
C(10)	0.50000(6)	1.1449(5)	-0.1056(6)	0.0607
C'(4b)	0.47671(7)	0.1528(3)	0.3675(4)	0.0493
C'(5)	0.44039(8)	0.0799(3)	0.3425(4)	0.0552
C'(6)	0.40742(8)	0.1814(4)	0.3922(4)	0.0585
C'(7)	0.41066(7)	0.3423(3)	0.4621(4)	0.0565
C'(8)	0.44831(7)	0.4183(3)	0.4887(4)	0.0467
C'(8a)	0.47830(7)	0.3170(3)	0.4364(4)	0.0480
C'(9)	0.45938(7)	0.5875(3)	0.5654(4)	0.0587
C'(10)	0.50000(6)	0.6614(4)	0.5083(6)	0.0584
C''(1)	0.30266(7)	0.2802(3)	0.0857(4)	0.0528
C''(2)	0.33924(9)	0.2583(3)	0.0006(5)	0.0656
C''(3)	0.34034(9)	0.1935(4)	-0.1654(6)	0.0678
C''(4)	0.30622(8)	0.1454(3)	-0.2612(4)	0.0643
C''(4a)	0.27114(8)	0.1640(3)	-0.1766(4)	0.0570
C''(4b)	0.22472(7)	0.1666(3)	-0.1658(4)	0.0562
C''(5)	0.18721(9)	0.1524(3)	-0.2337(5)	0.0672
C''(6)	0.15603(9)	0.2042(4)	-0.1239(6)	0.0694
C''(7)	0.16140(8)	0.2673(4)	0.0386(5)	0.0665
C''(8)	0.19967(8)	0.2862(3)	0.1080(4)	0.0574
C''(8a)	0.22838(7)	0.2309(3)	0.0013(4)	0.0520
C''(8b)	0.27161(8)	0.2280(3)	-0.0087(4)	0.0512
C''(9)	0.21269(9)	0.3620(4)	0.2759(4)	0.0729
C''(10)	0.25364(9)	0.3071(4)	0.3411(4)	0.0769
C''(11)	0.29372(9)	0.3592(4)	0.2579(4)	0.0704

$R = 0.032$ ,  $R_w = 0.038$ , Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome wurden in ihre idealisierten Positionen berechnet ( $\text{C}-\text{H}$ -Abstand 1.00 Å) und mit einem Reiter-Modell mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Atomkoordinaten siehe Tab. 3.

**Kristallstrukturanalyse von **6****<sup>[14]</sup>: Die Züchtung der Kristalle erfolgte durch langsames Verdunstenlassen einer Lösung von **6** in Tetrahydrofuran bei  $-15^\circ\text{C}$ . — Kristalldaten: Summenformel  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ , Molmasse 192.26 g mol<sup>-1</sup>, Kristallfarbe blaßgelb, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31, drei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, zwei davon auf einem Symmetrieelement),  $a = 3355.3(2)$ ,  $b = 788.2(1)$ ,  $c = 781.8(1)$  pm,  $V = 2067.5(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.235$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 816$ ,  $T = 296 \pm 1$  K, CAD 4 (Enraf-Nonius)-Diffraktometer, Cu- $K_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$  Å),  $\omega/2\Theta$ -mode (Scanweite in [°]  $0.75 + 0.14 \tan \Theta$ ) mit  $2\Theta = 140^\circ$  ( $h: 0 \rightarrow 40$ ,  $k: 0 \rightarrow 9$ ,  $l: 0 \rightarrow 9$ ), 2153 gemessene Reflexe, 1973 mit  $I > 3\sigma I$ , Lösung der Struktur mit direkten Me-

thoden, Verfeinerung:  $R = 0.042$ ,  $R_w = 0.042$ . H-Atome wurden in ihre idealisierten Positionen berechnet ( $\text{C}-\text{H}$ -Abstand für aromatische H-Atome 1.00 Å und für aliphatische H-Atome 1.05 Å) und mit einem Reiter-Modell mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren ( $U = 0.08$  Å<sup>2</sup>) verfeinert (Tab. 4).

Die Programme SHELXS<sup>[15]</sup>, CRYSTALS<sup>[16]</sup> und SCHAKAL<sup>[12]</sup> wurden benutzt.

- <sup>[1]</sup> A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2269–2281.
- <sup>[2]</sup> F. Vögtle, K. Saitmacher, S. Peyerimhoff, D. Hippe, H. Puff, P. Bülesbach, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 459–460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 470–471; vgl. F. Vögtle, *Reizvolle Moleküle der Organischen Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1989**, *Fascinating Molecules in Organic Chemistry*, Wiley, Chichester, **1992**.
- <sup>[3]</sup> F. Vögtle, *Chem. Ind. (London)* **1972**, 346; *Chemiker-Ztg.* **1972**, *96*, 396–403; L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 1–86; P. Knops, N. Sendhoff, H.-B. Mekelburger, F. Vögtle, *ibid.* **1991**, *161*, 3–36.
- <sup>[4]</sup> A. Ostrowicki, E. Koepf, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 37–67; vgl. C. Galli, L. Mandolini, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3045–3047; G. Dijkstra, W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *ibid.* **1987**, *52*, 4230–4234; vgl. J. Buter, R. M. Kellogg, F. van Bolhuis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 910–912.
- <sup>[5]</sup> K. Saitmacher, Dissertation, Universität Bonn, **1989**.
- <sup>[6]</sup> J. Breitenbach, F. Vögtle, *Synthesis* **1992**, 41–43.
- <sup>[7]</sup> Zur Phan-Nomenklatur s. F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5329–5334; F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5847–5863; F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**. Nach den IUPAC-Regeln lautet z. B. der Name von 4,1,3-Dihydro-2H-cyclohepta[def]biphenyl-2-on.
- <sup>[8]</sup> F. M. Logullo, A. H. Seitz, L. Friedman, *Org. Synth.* **1968**, *48*, 12–17.
- <sup>[9]</sup> Bezogen auf 1,8-Bis(brommethyl)biphenylen (**7a**) nach Integration der  $\text{CH}_2$ -Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.
- <sup>[10]</sup> A. M. van Leusen, G. J. M. Boerma, R. B. Helmholdt, H. Siderius, J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2367–2368; O. Possel, A. M. van Leusen, *ibid.* **1977**, 4229–4232; U. Schöllkopf, D. Hoppe, R. Jentsch, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 357–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 331–332.
- <sup>[11]</sup> K. Kurosawa, M. Suenaga, T. Inazu, T. Yoshino, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5335–5358; T. Shimmyozu, Y. Hirai, T. Inazu, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1551–1555.
- <sup>[12]</sup> E. Keller: SCHAKAL, *Programm zum Zeichen von Kugelstab- und Kalottenmodellen*, Freiburg, **1979**.
- <sup>[13]</sup> Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. Aufl., Berlin, **1976**, S. 614ff.
- <sup>[14]</sup> Weitere Informationen aus den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56404, der Autoren und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>[15]</sup> G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, England, **1985**, S. 175–189.
- <sup>[16]</sup> B. Carruthers, D. Watkin, *CRYSTALS*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, **1990**.
- <sup>[17]</sup> <sup>[17a]</sup> J. K. Fawcett, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 87–93. — <sup>[17b]</sup> A. Yokozeki, C. F. Wilcox, Jr., S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1026–1032.

[86/92]