

Crystal Structure of the Perhydro-
anthracene Isomeride of
M.P. 121° C

K. E. HJORTAAS

Universitetets Kjemiske Institutt,
Blindern, Oslo, Norway

Structure determinations by physical methods of the isomeric perhydroanthracenes have proved to be far from easy. In the case of the 90° isomer however, an X-ray crystallographic analysis has been carried out¹ which shows the molecule to be of the «*trans-trans*» type with three parallel «chair» cyclohexane rings.

The new isomer (m.p. 123°C)² has been investigated by both X-ray crystallographic and electron diffraction³ (vapour phase) techniques by members of this department. The results show conclusively that in this isomer the six-membered rings have the «chair» form, both outer rings being connected to the central ring in *cis* position.

Some details of the X-ray analysis are given:

The crystals are *monoclinic*, space group $P2_1/c$ with two (centrosymmetrical) molecules in the unit cell.

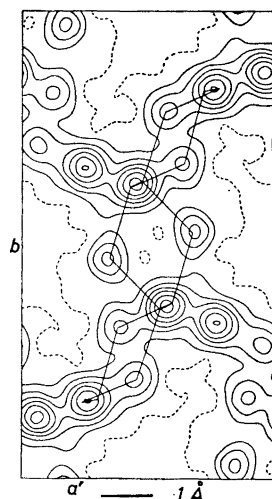


Fig. 2. Projection on the plane normal to [1 0 1]. Contours at 2 (dotted), 4, 6...eÅ⁻³.

The crystal parameters are: $a = 5.36$, $b = 9.55$, $c = 12.07$ (Å), $\beta = 112.6^\circ$. Two-dimensional Fourier maps with projections along [1 0 0] and [1 0 1] are reproduced in Figs. 1 and 2.

The final coordinates of an asymmetrical unit based on least squares refinements

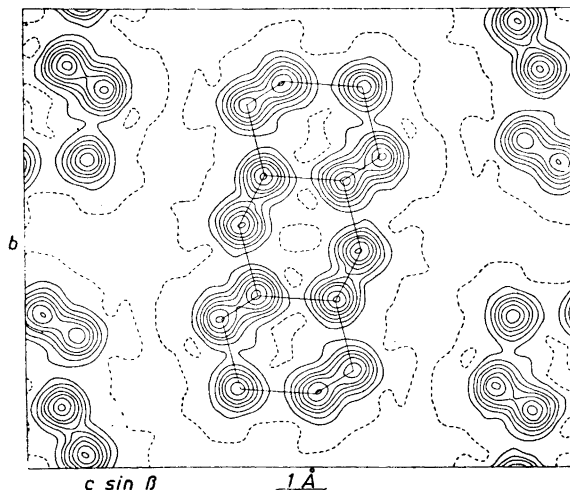


Fig. 1. Projection on the plane normal to [1 0 0]. Contours at 1 (dotted), 2, 3...eÅ⁻³.

	[1 0 0]		[1 0 1] ($x = x' + z$)		[0 1 0]		Mean values		
	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x'</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C ₁	0.124	0.076	-0.081	0.124	-0.007	0.076	-0.006	0.124	0.076
C ₂	0.175	0.145	0.129	0.177	0.275	0.144	0.274	0.176	0.145
C ₃	0.327	0.111	0.206	0.330	0.319	0.114	0.319	0.328	0.112
C ₄	0.339	-0.025	0.267	0.337	0.243	-0.024	0.243	0.338	-0.025
C ₅	0.289	-0.094	0.056	0.287	-0.040	-0.094	-0.039	0.288	-0.094
C ₆	0.136	-0.062	-0.034	0.137	-0.094	-0.064	-0.096	0.136	-0.063
C ₇	0.028	-0.109	0.162	0.027	0.055	-0.108	0.054	0.028	-0.109

where the hydrogen atoms were included are as follows:

»Reliability factors» for the three projections are 0.09, 0.06, and 0.08, respectively. The C-C bond distances computed from these coordinates range from 1.49 to 1.56 (Å); mean value 1.54 Å.

The C-C-C bond angles range from 109° to 114°; mean value 112°. Shortest intermolecular C-C distance 3.83 Å.

We thank Professor H. B. Henbest for the substance placed at our disposal in 1958. Thanks are also due to Professor O. Hassel for his interest and advice throughout this work.

1. Bog, S., Hassel, O. and Vihovde, E. H. *Acta Chem. Scand.* 7 (1953) 1308.
2. Hill, R. K. and Martin, J. G. *Proc. Chem. Soc.* 1959 390.
3. Hassel, O. and Davis, M. *To be published.*

Received July 11, 1960.

Die Umsetzung des Trichlormethylphenylsulfids mit Grignardreagenz

ALEXANDER SENNING und
SVEN-OLOV LAWESSON

Laboratorium für Organische Chemie, Chemisches Institut der Universität Uppsala, Uppsala, Schweden

Die von Sanna¹ beschriebene Darstellung von Trichlormethylphenylsulfid durch Umsetzung von Trichlormethansulfenylchlorid mit Phenylmagnesiumbromid ist u.a. von Egen² und Böhme³ widerlegt worden, wird aber andererseits in neueren

Übersichten, wie denen von Schöberl und Wagner⁴, Sosnovsky⁵ und Reid⁶ ohne Kritik zitiert. Egen und Böhme bezweifelten die Angaben Sannas auf Grund der physikalischen Eigenschaften seines Produkts (und der von ihm als Trichlormethylphenylsulfon beschriebenen Verbindung), die mit denen des von ihnen auf anderem Wege dargestellten Trichlormethylphenylsulfids (bzw. Trichlormethylphenylsulfons) in keiner Weise übereinstimmten. Dagegen ist Sannas Artikel unseres Wissens noch nicht nachgearbeitet worden. Wir haben diese Nacharbeitung durchgeführt und festgestellt, dass bei dieser Reaktion keine definierten Produkte zu erhalten sind. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass das Trichlormethylphenylsulfid, das 1951 von Egen und 1953 von Böhme dargestellt und als neue Verbindung beschrieben wurde, bereits 1938 in einem amerikanischen⁷ und einem gleichlautenden französischen⁷ Patent als Ausgangsmaterial für ein technisches Verfahren genannt wird, allerdings ohne nähere Angaben.

Zwei in der Literatur beschriebene Umsetzungen organischer Schwefelverbindungen mit Grignardreagenz liessen vermuten, dass Trichlormethylphenylsulfid mit Grignardreagenz reagiert und es erschien von Interesse zu untersuchen, welcher der beiden denkbaren Reaktionswege beschränkt wird. Adams und Mitarbeiter⁸ erhielten bei der Umsetzung organischer Rhodanide mit Grignardreagenz Merkaptane und/oder Sulfide in wechselnden Ausbeuten, während Brintzinger⁹ aus Chlormethansulfenylchlorid und Phenylmagnesiumbromid in 55 %iger Ausbeute Phenylbenzylsulfid darstellen konnte.

Wir setzten Trichlormethylphenylsulfid mit Phenyl- bzw. 1-Naphthylmagnesiumbromid um und erhielten Diphenylsulfid bzw. 1-Naphthylphenylsulfid in 47 bzw. 33 % Ausbeute.