

of the antisymmetric torsional mode and the librational mode around the Cr–Cr axis in a manner which allows the bridging oxygen atom to librate with a much larger amplitude than the terminal atoms. Such a motion affects the internal conformation of the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ion to a much larger extent than it changes the external shape and orientation of the ion. Consequently the packing of the ions is relatively unaffected by this motion.

Table 4 lists some of the angles and distances, as well as the amplitudes of thermal motion, observed in a number of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions. The conformations of the ions and amplitudes of the asymmetric torsional mode are shown in Fig. 1. Most of the ions lie close to the *A* conformation which has C_{2v} symmetry and the remainder lie close to the line joining *A* and *B*, *B* representing the other eclipsed conformation that has C_{2v} symmetry. There is a correlation between the Cr–O(*B*)–Cr angle, the antisymmetric twist ($\alpha_1 - \alpha_2$) and the amplitude of the antisymmetric torsion mode, each of these tending to increase together. The large amplitudes of vibration observed close to the *B* conformation and the large number of structures containing ions in the *A* conformation suggest that *A* is more stable than *B*. It is this instability that leads to the α - β phase transformation in $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, one of the two $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ groups in the low temperature β phase having a conformation much closer to *A*. Accordingly the antisymmetric torsion–libration mode is expected to be soft immediately above the transition.

This same instability is involved in the V \rightarrow VII phase transition in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. As with the α - β transition in $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, this transition appears to be displacive

in character although in this case there is no doubt that it is first order. Brown & Calvo (1970) have proposed that in this transition the bridging oxygen atoms in one half of the dichromate groups move from one *A* configuration to another passing through an intermediate *B* configuration. The relative instability of *B* compared to *A* results in the transition being very rapid

We would like to thank the National Research Council of Canada for a research operating grant.

References

- BRANDON, J. K. & BROWN, I. D. (1968). *Canad. J. Chem.* **46**, 933–941.
 BROWN, I. D. & CALVO, C. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 173–179.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
 HAZELL, R. G. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S116 and private communication.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, table 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
 LÖFGREN, P. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 44–58.
 LÖFGREN, P. & WALTERSSON, K. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 35–43.
 LUU, D. V. & LAFONT, R. (1970). *J. Phys. Radium*, **31**, 85–92.
 PANAGIOTOPOULOS, N. C. (1972). Ph. D. Thesis, p. 31. McMaster University.
 PANAGIOTOPOULOS, N. C. & BROWN, I. D. (1970). *Canad. J. Chem.* **48**, 537–543.
 PANAGIOTOPOULOS, N. C. & BROWN, I. D. (1972a). *Acta Cryst.* **B28**, 1352–1357.
 PANAGIOTOPOULOS, N. C. & BROWN, I. D. (1972b). *Acta Cryst.* **B28**, 2880–2882.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 894

Kristall- und Molekularstruktur des chiralen Hexa-*o*-phenylens

VON HERMANN IRNGARTINGER

Organisch-Chemisches Institut der Universität, 6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 30. Oktober 1972; angenommen am 9. Januar 1973)

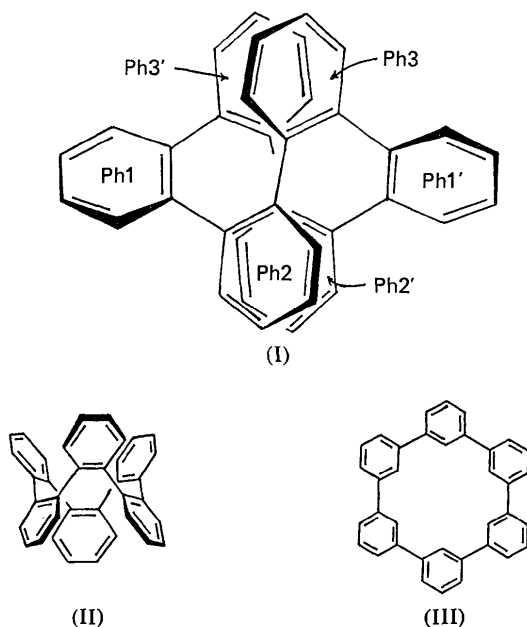
The crystal structure of the chiral isomer of hexa-*o*-phenylene $\text{C}_{36}\text{H}_{24}$ has been determined from counter data. 3291 intensities were measured by diffractometry using Mo $K\alpha$ radiation. Crystals of the orthorhombic form with the space group *Pbcn* were investigated. The lattice dimensions are $a = 14.561$, $b = 10.853$, $c = 15.307$ Å. The structure has been solved by the symbolic addition procedure and refined to $R = 0.055$. In the crystal the molecule has symmetry 2 (C_2) and it has only small deviations from symmetry 222 (D_2). The twelve-membered ring has a loop-like conformation. The benzene rings are slightly distorted in a twist form. Within the twelve-membered ring all the angles are enlarged to a maximum value of 129.3° because of intramolecular repulsion; also because of this effect the bond between the benzene rings of the lateral biphenyl group is lengthened to 1.505 Å compared with 1.482 Å in the central biphenyl group, though the dihedral angles between their ring planes are 46 and 64° respectively.

Einleitung

Im Rahmen unserer Röntgenstrukturuntersuchungen über cyclisch verknüpfte Polyphenyl-Verbindungen

waren die Strukturanalysen der beiden von Wittig & Rümpler (1971) synthetisierten Isomeren des Hexa-*o*-phenylens (I) und (II) von Interesse (siehe auch Staab & Wünsche, 1968). Über die Strukturaufklärung von

(II) wird andernorts (Irgartinger, 1972) berichtet. Der Vergleich von (I) und (II) soll die Einflüsse sterischer Unterschiede auf die Molekülparameter bei gleicher Zusammensetzung und Ringgröße aufzeigen. Die Strukturanalysen des Hexa-*m*-phenylens (III) und des Penta-*m*-phenylens (Irgartinger, Leiserowitz & Schmidt, 1970a) ergaben Deformationen der Molekelgerüste auf Grund kurzer intramolekularer Abstände. Die zu erwartenden Deformationen am gespannten, chiralen (I) sollten geklärt werden. Im Hinblick auf unsere Arbeiten über carbocyclische Zwölfring-Systeme interessierte uns die Geometrie des inneren Macrocyclus von (I). Die sehr stabile Verbindung eignet sich gut für röntgenographische Untersuchungen wegen ihres relativ hohen Schmelzpunktes (346–347°) und der Möglichkeit, die Genauigkeit der Ergebnisse durch Mittelung äquivalenter, unabhängig vermessener Größen zu erhärten.



Experimentelles

Aus einem Benzol–Petroläther Gemisch wurden durch langsames Abkühlen Kristalle in gut ausgebildeten, farblosen, orthorhombischen Bipyrämiden mit {212} und {122} als Begrenzungsflächen gezüchtet. Aus den systematischen Auslöschungen in $0kl$ für k ungerade, $h0l$ für l ungerade und $hk0$ für $h+k$ ungerade ergibt sich die Raumgruppe $Pbcn$. Eine weitere, monokline Modifikation, deren Struktur nicht untersucht wurde, kristallisiert aus Benzollösungen. Für diese Form folgt aus den Auslöschungen in $0k0$ für k ungerade die Raumgruppe $P2_1$ oder $P2_1/m$. Von den beiden Möglichkeiten muss $P2_1$ als zutreffend angesehen werden, da Lösungen von Einkristallen optisch aktiv sind. Beide Modifikationen zeigen praktisch den gleichen Schmelzpunkt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Kristallographische Konstanten von (I)

$C_{36}H_{24}$; M.G. 456,6

(a) Orthorhombische Form

$a = 14,561$ (2); $b = 10,853$ (2); $c = 15,307$ (2) Å

Raumgruppe: $Pbcn$

$V = 2418,9$ Å³; $D_{\text{ber.}} = 1,25$ g cm⁻³ für $Z = 4$

$F(000) = 960$; $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0,77$ cm⁻¹; Schmp. 346–347°

Molekularsymmetrie: 2 (C_2)

(b) Monokline Form

$a = 18,08$; $b = 13,75$; $c = 9,64$ Å; $\beta = 97,5^\circ$

Raumgruppe: $P2_1$

$V = 2376$ Å³; $D_{\text{ber.}} = 1,28$ g cm⁻³ für $Z = 4$; Schmp. 345–346°

Molekularsymmetrie: 1

Die Gitterkonstanten der orthorhombischen Form, die in Tabelle 1 stehen, wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus 32 Reflexen hoher Ordnung ($2\theta > 46^\circ$) bestimmt, die auf einem Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung vermessen worden waren. Ein Kristall, dessen Pyramidenflächen vom Kristallzentrum einen Abstand von 0,19–0,21 mm besaßen, wurde auf einem computergesteuerten Siemens Diffraktometer nach Hoppe entlang b^* justiert. Die Erfassung der Intensitäten erfolgte nach der Diffranzfilter-Methode (Zirkon- und Yttrium-Metallfilter) mit Mo $K\alpha$ -Strahlung. Die Schrittgeschwindigkeit betrug 0,24 sec pro $0,02^\circ$ in 2θ . Bis zu $\sin \theta/\lambda \leq 0,66$ wurden die beiden symmetrieäquivalenten Sätze hkl und $\bar{h}\bar{k}l$ mit jeweils 2938 $I(hkl)$ vermessen und nach der Korrektur gemittelt. Von diesen Reflexen wurden 967 als nicht beobachtet angesehen. Zusätzlich erfassten wir auf die gleiche Weise im Bereich $0,66 \leq \sin \theta/\lambda \leq 0,81$ jeweils 353 beobachtete Reflexe. Weitere Einzelheiten des Messverfahrens und die Gewichtung der Intensitäten entnehme man einer früheren Arbeit (Irgartinger, Leiserowitz & Schmidt, 1970b). Die Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde vorgenommen. Bei der Absorptionskorrektur (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965) wurde der Absorptionsfaktor mit einem Gauss'schen Gitter, das 216 Punkte enthielt, berechnet. Extinktionseffekte versuchten wir durch Nachmessung der starken Reflexe mit einem kleinen Kristall ($\frac{1}{27}$ des Volumens vom Hauptkristall) zu reduzieren.

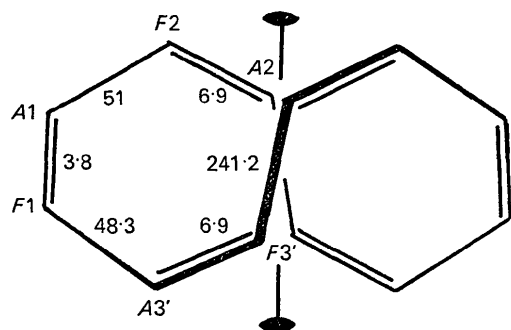


Fig. 1. Torsionswinkel um die Bindungen des inneren Zwölfrings von (I).

Strukturlösung und Verfeinerung

Die Kristallstruktur haben wir nach dem symbolischen Additionsverfahren (Karle & Karle, 1966) mit einem Programm von L. Leiserowitz, Rehovoth, gelöst. Zur Festlegung des Ursprungs erhielten folgende E(hkl)-Werte positives Vorzeichen: 485 (|E|=3,84) +; 594 (|E|=3,83) +; 8,7,10 (|E|=3,45) +. Ausserdem teilten wir zu Beginn vier weiteren Reflexen Symbole zu: 685 (|E|=3,60)a; 4,0,14 (|E|=3,59)b; 776 (|E|=3,14)c; 583 (|E|=3,02)d. Im Laufe des Verfahrens erwies sich ein weiteres Symbol als nötig: 16,7,1 (|E|=3,81)e. Auf diese Weise wurden 199 E(hkl)-Werte = 1,97 mit einem Vorzeichen bzw. einem Symbol versehen. Aus Querbeziehungen zwischen den Symbolen

und Vorzeichen erlangte die Vorzeichenzuweisung a=b=c=e=+ und d=- die höchste Wahrscheinlichkeit. Auf der Basis dieser Zuordnung berechneten wir mit den E(hkl)-Werten eine Fourier-Synthese und konnten daraus eindeutig die Lage der Kohlenstoffatome entnehmen. Sämtliche Vorzeichen waren richtig bestimmt, wie ein Vergleich mit dem letzten Verbesserungszyklus ergab.

Eine Verfeinerung der Koordinaten dieses Modells mit 275 Reflexen niedriger Ordnung (sin θ/λ ≤ 0,3) senkte den R-Wert (R = Σ|kF_o - |F_c|| / ΣkF_o) nach einem Zyklus von R=0,17 auf R=0,09. Anschliessend wurden schrittweise der sin θ/λ-Bereich erweitert und die Wasserstoffatome an geometrisch sinnvollen Stellen dazugefügt. In den letzten Zyklen wurden im

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren (× 10)

Negative F_o gelten als nicht beobachtete Reflexe. Die mit einem Stern markierten Reflexe erhielten das Gewicht Null.

Table with multiple columns of numerical data representing observed and calculated structure factors. The table is organized into several sections, likely corresponding to different hkl reflections. Each entry includes a reflection index (e.g., 2 0 2) and a numerical value, sometimes with a sign and a subscript (e.g., 1.148-104). The data is presented in a dense grid format.

Tabelle 2 (Fort.)

Table with multiple columns containing numerical data, likely representing crystallographic parameters or reflection intensities. The table is dense and spans most of the page.

Voll-Matrix-Verfahren die Koordinaten aller Atome, die anisotropen Temperaturparameter der Kohlenstoffatome und die isotropen der Wasserstoffatome unter Einschluss sämtlicher 3291 vermessenen Reflexe bis zu einem endgültigen R-Wert von 0,055 (ohne die nicht beobachteten Reflexe) bzw. 0,059 (einschliesslich der nicht beobachteten Reflexe) verfeinert. In diesem Stadium lagen die Verschiebungen der Parameter im Mittel unter 10% ihrer Standardabweichungen.

Von den 967 nicht beobachteten Reflexen wurden 200 Reflexe, für die |F_c| ≥ kF_0, galt, zur Verfeinerung herangezogen. Fünfzig starke Reflexe mit kF_0 - |F_c| ≤ -5 erhielten das Gewicht Null. Die beobachteten und berechneten Strukturaktoren stehen in Tabelle 2. Zu ihrer Berechnung wurden die Atomformfaktoren der Kohlenstoffatome von Berghuis, Haanappel, Potters,

Loopstra, MacGillivray & Veenendaal (1955) und die der Wasserstoffatome aus den International Tables for X-ray Crystallography (1962) verwendet. Die Rechnungen wurden auf der IBM 360/44 im Rechenzentrum der Universität Heidelberg durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter von (I) stehen zusammen mit ihren Standardabweichungen sigma in Tabelle 3. Die experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel einschliesslich ihrer sigma-Werte finden sich in Tabelle 4. Die gemittelten Standardabweichungen für die C-C-Bindungslängen und ihrer C-C-C-Winkel betragen 0,002 Å bzw. 0,1°. Bei einer Mittelung dieser Messwerte nach der Symme-

Tabelle 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$)

Der Ausdruck für den Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp [-2\pi^2(u_{11}a^{*2}h^2 + u_{22}b^{*2}k^2 + u_{33}c^{*2}l^2 + 2u_{12}a^*b^*hk + 2u_{23}b^*c^*kl + 2u_{13}a^*c^*hl)]$.

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>u</i> ₁₁	<i>u</i> ₂₂	<i>u</i> ₃₃	<i>u</i> ₁₂	<i>u</i> ₂₃	<i>u</i> ₁₃
A1	0,14268 (8)	0,32752 (12)	0,33700 (9)	309 (6)	414 (8)	424 (7)	-8 (6)	13 (6)	-15 (6)
B1	0,22732 (10)	0,36825 (15)	0,37130 (10)	401 (8)	623 (10)	595 (10)	-100 (8)	127 (8)	-92 (7)
C1	0,26830 (11)	0,31640 (16)	0,44414 (11)	421 (9)	823 (12)	607 (10)	-103 (8)	114 (9)	-157 (8)
D1	0,22484 (11)	0,22118 (15)	0,48609 (10)	526 (10)	715 (11)	438 (8)	-8 (8)	70 (8)	-118 (7)
E1	0,14211 (10)	0,17894 (13)	0,45396 (9)	511 (9)	503 (9)	350 (7)	-40 (7)	31 (7)	-12 (7)
F1	0,09908 (8)	0,22762 (11)	0,37950 (8)	343 (7)	392 (7)	321 (6)	4 (6)	-23 (6)	22 (5)
A2	0,08394 (8)	0,34905 (13)	0,17847 (9)	234 (6)	512 (9)	477 (8)	-1 (6)	182 (7)	20 (6)
B2	0,06981 (10)	0,42630 (17)	0,10606 (12)	372 (8)	761 (13)	649 (11)	-70 (8)	359 (10)	-70 (8)
C2	0,08094 (12)	0,55199 (19)	0,11266 (16)	535 (11)	834 (15)	1198 (18)	-212 (9)	672 (14)	-304 (11)
D2	0,10482 (12)	0,60240 (18)	0,19184 (18)	558 (11)	528 (12)	1557 (22)	-178 (9)	466 (13)	-410 (13)
E2	0,11972 (10)	0,52858 (14)	0,26395 (14)	438 (8)	446 (10)	1023 (15)	-107 (7)	158 (10)	-225 (8)
F2	0,11185 (8)	0,39978 (12)	0,25847 (9)	249 (6)	421 (8)	582 (9)	-42 (6)	133 (7)	-49 (6)
A3	-0,01211 (9)	0,16072 (12)	0,14481 (7)	424 (7)	417 (8)	255 (6)	89 (6)	9 (6)	41 (5)
B3	-0,01572 (12)	0,03160 (13)	0,13905 (9)	717 (11)	440 (9)	350 (7)	104 (8)	-67 (7)	-28 (8)
C3	0,06158 (15)	-0,04064 (16)	0,15028 (10)	1010 (15)	519 (11)	431 (9)	300 (10)	-96 (8)	-86 (9)
D3	0,14508 (14)	0,01319 (18)	0,16873 (11)	796 (13)	786 (13)	417 (9)	484 (11)	-60 (9)	-9 (9)
E3	0,15003 (10)	0,13895 (16)	0,17795 (9)	437 (9)	768 (12)	342 (7)	230 (9)	30 (8)	45 (7)
F3	0,07249 (9)	0,21433 (12)	0,16692 (8)	361 (7)	534 (9)	256 (6)	98 (7)	65 (6)	61 (5)

Tabelle 3 (Fort.)

Die Wasserstoffatome werden mit den entsprechenden Kleinbuchstaben der Kohlenstoffatome bezeichnet, an die sie gebunden sind.

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> ²
b1	0,2600 (11)	0,4385 (14)	0,3414 (10)	361 (47)
c1	0,3298 (12)	0,3465 (14)	0,4669 (10)	433 (48)
d1	0,2528 (9)	0,1833 (12)	0,5389 (10)	279 (42)
e1	0,1122 (10)	0,1122 (12)	0,4842 (9)	218 (40)
b2	0,0528 (11)	0,3848 (14)	0,0500 (11)	354 (49)
c2	0,0721 (12)	0,6042 (16)	0,0593 (13)	585 (57)
d2	0,1103 (12)	0,6922 (16)	0,1999 (12)	535 (57)
e2	0,1365 (12)	0,5648 (14)	0,3221 (11)	364 (49)
b3	-0,0773 (11)	-0,0078 (13)	0,1287 (11)	311 (45)
c3	0,0534 (11)	-0,1297 (14)	0,1450 (10)	384 (49)
d3	0,1983 (12)	-0,0374 (15)	0,1748 (11)	464 (51)
e3	0,2081 (10)	0,1796 (12)	0,1925 (9)	253 (43)

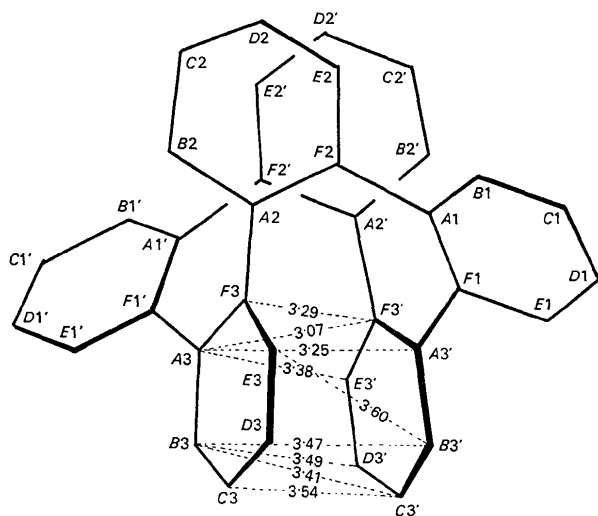


Fig. 2. Einige gemittelte intramolekulare Abstände (\AA) eingetragen in die Abbildung des Moleküls mit Blick senkrecht auf die Ringebene Ph2.

trie 222 (*D*₂) lauten die Abweichungen vom Mittelwert im Durchschnitt 0,001 \AA bzw. 0,2° (Fig. 3). Die gute Übereinstimmung mit den Standardabweichungen lässt deren Grössenordnung als real erscheinen.

Tabelle 4. Experimentell bestimmte Bindungslängen und -winkel von (I) zusammen mit ihren Standardabweichungen

Zum Vergleich sind die Mittelwerte von (II) angegeben.

Bindungslängen	Ph1			Mittelwerte von (II)
	Ph1	Ph2	Ph3	
AB	1,411 (2)	1,405 (2)	1,405 (2)	1,395
EF	1,404 (2)	1,405 (2)	1,404 (2)	
BC	1,384 (2)	1,377 (3)	1,382 (3)	1,381
DE	1,379 (2)	1,381 (3)	1,374 (3)	
CD	1,372 (2)	1,375 (3)	1,378 (3)	1,374
AF	1,415 (2)	1,403 (2)	1,404 (2)	1,399
AF†	1,504 (2)	1,482 (2)	1,506 (2)	1,498
Bb	1,01 (2)	1,00 (2)	1,01 (2)	
Cc	1,01 (2)	1,00 (2)	0,98 (2)	0,99
Dd	0,99 (1)	0,99 (2)	0,95 (2)	
Ee	0,96 (1)	1,00 (2)	0,98 (1)	

Bindungswinkel	Ph1			Mittelwerte
	Ph1	Ph2	Ph3	
BAF	117,5 (1)	119,8 (1)	117,5 (1)	118,7
AFE	117,5 (1)	117,8 (1)	119,5 (1)	
ABC	123,3 (1)	121,1 (2)	121,8 (2)	121,7
DEF	123,7 (1)	121,1 (2)	121,6 (2)	
BCD	119,0 (1)	119,3 (2)	120,2 (2)	119,6
CDE	119,1 (1)	120,9 (2)	119,2 (2)	
BAF ⁺	113,3 (1)	118,6 (1)	115,7 (1)	118,2
EFA ⁺	113,2 (1)	116,5 (1)	118,0 (1)	
FAF ⁺	129,3 (1)	121,6 (1)	126,7 (1)	123,0
AFA ⁺	129,3 (1)	125,4 (1)	122,4 (1)	
ABb	118,7 (9)	116,4 (9)	117,9 (8)	118,9
FEe	118,1 (8)	117,5 (9)	117,3 (8)	
CBb	118,0 (9)	122,5 (9)	120,3 (8)	119,4
DEe	118,3 (8)	121,4 (9)	121,1 (8)	
BCc	121,7 (9)	119,0 (10)	116,9 (9)	119,9
EDd	120,7 (8)	117,5 (11)	121,3 (10)	
DCc	119,3 (9)	121,7 (10)	122,9 (9)	120,5
CDd	120,2 (8)	121,6 (11)	119,5 (10)	

Molekülkonformation

Auf das freie Molekül (I) kann man die Symmetrie 222 (D_2) anwenden. Im Kristall bleibt nur die Symmetrie 2 (C_2) erhalten. Die kristallographische zweizählige Achse parallel \mathbf{b} verläuft in (I) parallel Ring Ph2 und Ph3. Eine Reduktion der Symmetrie beobachteten wir auch in (II) und (III), und zwar von $\bar{3}m$ (D_{3d}) auf $\bar{1}$ (C_1). Im Gegensatz zum centrosymmetrischen, kronenförmigen (II) ist (I) ein schraubenförmiges chirales Molekül. Fasst man (I) als Hexabenzocyclododecen auf, so bildet der Zwölftring (sämtliche Atome A, F) eine in sich geschlossene, achterförmige Schleife, deren Geometrie sich beschreiben lässt an Hand der Torsionswinkel um die Bindungen im Zwölf-

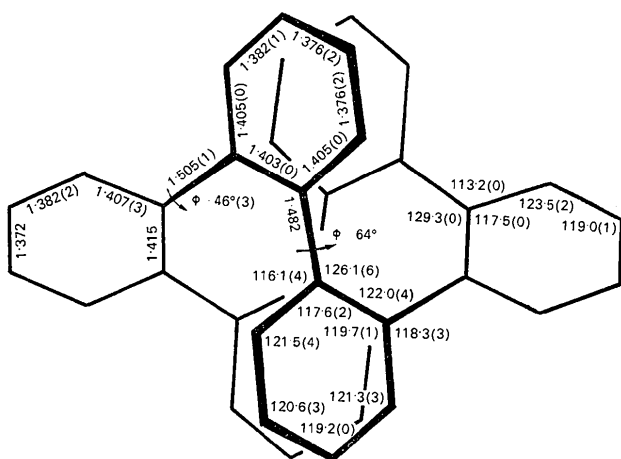


Fig. 3. Gemittelte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) einschliesslich der Abweichungen vom Mittelwert. φ bezeichnet die Diederwinkel der Benzolringebenen.

ring, die in Fig. 1 abgebildet sind. Bemerkenswert sind die Torsionswinkel von $6,9^\circ$ um die aromatischen Bindungen $A2-F2$ und $A3-F3$. Da in Fig. 1 die Rechtsschraube gezeichnet ist, tragen die Torsionswinkel positives Vorzeichen. Um die Abweichungen von der Symmetrie 222 (D_2) in (I) quantitativ zu erfassen, führten wir eine entsprechende Symmetrisierung durch. Die drei zweizähligen Achsen verlaufen entlang der LMN -Achsen des Koordinatensystems durch alle A und F (Tabelle 5), das um N bis zum Ausgleich der M -Koordinaten gedreht wurde. Die Differenzen zwischen den gemessenen und symme-

Tabelle 6. Unterschiede in den LMN -Atomkoordinaten (Å) des beobachteten und symmetrisierten (I)

Ausgegangen wurde von einem LMN -Achsenystem, das durch Drehung des Koordinatensystems in Tabelle 5 um $-1,112^\circ$ entlang N (bis zum Ausgleich der M -Koordinaten) entstand.

a	b	$\Delta l_a = -\Delta l_b$	$\Delta m_a = \Delta m_b$	$\Delta n_a = \Delta n_b$
A1	F1	-0,004	-0,022	0,025
B1	E1	-0,010	-0,064	0,068
C1	D1	-0,006	-0,107	0,120
b1	e1	-0,021	-0,075	0,049
c1	d1	-0,023	-0,140	0,162
$A2$	$F3$	$\Delta l_a = \Delta l_b$	$\Delta m_a = -\Delta m_b$	$\Delta n_a = \Delta n_b$
B2	E3	-0,004	0,006	-0,020
C2	D3	-0,012	0,007	-0,030
D2	C3	-0,030	0,013	-0,030
E2	B3	-0,039	0,012	-0,011
F2	A3	-0,033	0,008	-0,003
b2	e3	-0,012	0,004	-0,005
c2	d3	-0,007	-0,006	-0,026
d2	c3	-0,013	-0,003	-0,039
e2	b3	-0,039	0,017	-0,015
		-0,051	-0,008	0,015

Tabelle 5. Atomkoordinaten (Å) von (I) in einem LMN -Achsenystem, das auf alle Atome A und F bezogen ist

Der Schwerpunkt und die kovarianten Komponenten des LMN -Systems werden angegeben.

Schwerpunkt		x_1	x_2	x_3
$x=0,0$	L	-10,70577	-0,0	-10,37478
$y=0,27984$	M	-9,86911	0,0	11,25432
$z=0,25$	N	-0,0	-10,85327	0,0

Ring	l	m	n	l	m	n	
Ph1	A	-2,430	-0,429	-0,518			
	B	-3,692	-0,878	-0,960	b	-3,73	-1,54
	C	-4,887	-0,463	-0,397	c	-5,78	-0,81
	D	-4,856	0,438	0,637	d	-5,70	-0,76
	E	-3,638	0,893	1,095	e	-3,63	1,53
	F	-2,404	0,480	0,567			
Ph2	A	-0,157	-1,633	-0,751	b	1,51	-2,77
	B	0,746	-2,309	-1,590	c	1,21	-2,86
	C	0,558	-2,345	-2,954	d	-0,66	-1,65
	D	-0,519	-1,689	-3,501	e	-2,21	-0,54
	E	-1,426	-1,025	-2,700			
	F	-1,285	-1,009	-1,302			
Ph3	A	1,221	-1,064	1,293	b	2,09	-0,60
	B	1,319	-1,094	2,964	c	0,52	-1,71
	C	0,375	-1,730	3,478	d	-1,34	-2,80
	D	-0,710	-2,346	2,894	e	-1,63	-2,70
	E	-0,859	-2,292	1,529			
	F	0,086	-1,650	0,711			

trisierten *LMN*-Koordinaten, die in Tabelle 6 stehen, geben den Grad der Abweichung von der Symmetrie 222 (*D*₂) an. Sie liegen etwa in der gleichen Grössenordnung wie bei (II) und (III).

Die Benzolringe Ph2, Ph2' und Ph3, Ph3', die im unverzerrten Dreidingmodell parallel aufeinander liegen, nehmen in (I) einen gegenseitigen Abstand ein, bei dem sich die Deformationskräfte (Winkelverzerrungen, Bindungslängendehnungen) und die abstossenden Kräfte zwischen den π -Elektronen der aromatischen Ringe die Waage halten. Der interplanare Abstand nimmt vom Inneren des Moleküls nach aussen hin zu (Fig. 2). Die Abstände zwischen den Atomen *A*2...*F*2' und *A*3...*F*3' betragen 3,060 und 3,069 Å, während an der Peripherie *D*2...*D*2' und *C*3...*C*3' 3,534 bzw. 3,540 Å voneinander entfernt sind (Tabelle 7). Die Ebenen Ph2, Ph2' und Ph3, Ph3' sind gegeneinander um einen Winkel von 9,8 und 8,7° geneigt. Durch die Aufspreizung werden die Ringe Ph2, Ph2' und Ph3, Ph3' entlang der Diagonalen *C*2-*F*2 bzw. *A*3-*D*3 etwa um die Dimension eines halben Benzolringes gegeneinander verschoben (siehe Fig. 2). Dadurch wird für die Atome der sich gegenüberliegenden Ringe eine Stellung auf Lücke erreicht.

Tabelle 7. Einige kurze intramolekulare Kontakte (Å) in (I)

Abstände zwischen Ph2-Ph2' und Ph3-Ph3'				Mittelwert (Abweichung v. Mittelw.)
<i>A</i> 2... <i>A</i> 2'	3,282	<i>F</i> 3... <i>F</i> 3'	3,305	3,294 (12)
<i>A</i> 2... <i>F</i> 2'	3,060	<i>A</i> 3... <i>F</i> 3'	3,069	3,065 (5)
<i>B</i> 2... <i>F</i> 2'	3,373	<i>A</i> 3... <i>E</i> 3'	3,384	3,379 (6)
<i>F</i> 2... <i>F</i> 2'	3,268	<i>A</i> 3... <i>A</i> 3'	3,239	3,254 (15)
<i>C</i> 2... <i>E</i> 2'	3,488	<i>B</i> 3... <i>D</i> 3'	3,499	3,494 (6)
<i>E</i> 2... <i>E</i> 2'	3,513	<i>B</i> 3... <i>B</i> 3'	3,427	3,470 (43)
<i>D</i> 2... <i>E</i> 2'	3,434	<i>B</i> 3... <i>C</i> 3'	3,385	3,410 (25)
<i>D</i> 2... <i>D</i> 2'	3,534	<i>C</i> 3... <i>C</i> 3'	3,540	3,537 (3)
<i>B</i> 2... <i>E</i> 2'	3,579	<i>E</i> 3... <i>B</i> 3'	3,610	3,595 (16)
1...3-Abstände				
<i>A</i> 3'... <i>A</i> 1	2,640	<i>F</i> 1... <i>F</i> 2	2,638	2,639 (1)
<i>F</i> 3'... <i>F</i> 1	2,601	<i>A</i> 1... <i>A</i> 2	2,583	2,592 (9)
<i>A</i> 2... <i>A</i> 3	2,530	<i>F</i> 2... <i>F</i> 3	2,519	2,525 (6)
<i>A</i> 3'... <i>E</i> 1	2,431	<i>B</i> 1... <i>F</i> 2	2,434	2,433 (2)
<i>B</i> 3'... <i>F</i> 1	2,466	<i>A</i> 1... <i>E</i> 2	2,475	2,471 (5)
<i>A</i> 2... <i>E</i> 3	2,475	<i>B</i> 2... <i>F</i> 3	2,482	2,479 (4)
1...4-Abstände				
<i>A</i> 1... <i>F</i> 3	3,055	<i>F</i> 1... <i>A</i> 2'	3,103	3,079 (24)
<i>A</i> 1... <i>F</i> 3'	3,366	<i>F</i> 1... <i>A</i> 2	3,355	3,361 (6)
<i>F</i> 2... <i>E</i> 3	3,137	<i>B</i> 2... <i>A</i> 3	3,175	3,156 (19)
<i>B</i> 1... <i>E</i> 2	2,860	<i>E</i> 1... <i>B</i> 3'	2,823	2,842 (19)
<i>F</i> 2... <i>A</i> 3'	3,321			
Weitere C...C- und H...H-Abstände				
<i>F</i> 1... <i>F</i> 3	3,280	<i>A</i> 1... <i>A</i> 2'	3,316	3,298 (18)
<i>F</i> 1... <i>E</i> 3	3,316	<i>A</i> 1... <i>B</i> 2'	3,388	3,352 (36)
<i>F</i> 1... <i>B</i> 2'	3,278	<i>A</i> 1... <i>E</i> 3	3,182	3,230 (48)
<i>F</i> 2... <i>F</i> 3'	3,544	<i>A</i> 2... <i>A</i> 3'	3,548	3,546 (2)
<i>A</i> 2... <i>F</i> 3'	3,595			
<i>e</i> 1... <i>b</i> 3'	2,22	<i>b</i> 1... <i>e</i> 2	2,28	2,25 (3)

Der Unterschied der 1...4-Kontakte *F*1...*A*2, *A*1...*F*3' (im Mittel 3,36 Å; siehe Tabelle 7) innerhalb des Zwölfrings zu den äusseren Abständen *B*1...*E*2, *E*1...*B*3' (2,84 Å) weist darauf hin, dass die Biphenylachsen Ph1-Ph2 und Ph1-Ph3' nach aussen gebogen sind. Tatsächlich bilden die Diagonalen *D*1-*A*1 und *C*2-*F*2 sowie *C*1'-*F*1' und *D*3-*A*3 Winkel von 198,3 bzw. 198,5° miteinander. Die Achse Ph2-Ph3 (*D*2-*A*2/*C*3-*F*3), die nur um 3° aus der linearen Anordnung abweicht, wird praktisch nicht verbogen, da an ihr die Torsionskräfte in entgegengesetzter Richtung angreifen und zu einer Verdrehung gegenüber der Achse Ph2'-Ph3' führen: (*A*2-*F*3)-(*A*2'-*F*3') 18,9° (siehe Fig. 3). Die beiden seitlichen Ringebenen Ph1 und Ph1' stehen fast senkrecht zueinander (81,2°) im Gegensatz zur parallelen Anordnung im unverzerrten Modell.

Die Verdrillung des Zwölfrings wirkt sich auch geringfügig auf die Planarität der ankondensierten Benzolringe aus. Sie sind, wie aus Tabelle 8 hervorgeht, twistförmig deformiert. Die Ringatome *B*, *C*, *D*, *E* haben von der jeweiligen Ebene durch die Atome *A*, *F* und den dazugehörigen Mittelpunkt eines Benzolkernes eine durchschnittliche Abweichung von 0,03 Å. Der unterschiedlichen Wirkung der deformierenden Kräfte entsprechend weichen die Substituenten *A*1 und *F*1' der Ringe Ph2 und Ph3 stärker (0,15 Å) von der jeweiligen Ebene ab als *F*3 und *A*2 (0,02 Å).

Tabelle 8. Abweichungen (Å) von den Ebenen, die jeweils durch *A*, *F* und den Schwerpunkt eines Benzolringes gelegt wurden

Ph1		Ph2		Ph3	
<i>B</i> 1	0,016	<i>B</i> 2	0,031	<i>E</i> 3	0,026
<i>C</i> 1	0,016	<i>C</i> 2	0,032	<i>D</i> 3	0,034
<i>D</i> 1	-0,010	<i>D</i> 2	-0,020	<i>C</i> 3	-0,017
<i>E</i> 1	-0,022	<i>E</i> 2	-0,043	<i>B</i> 3	-0,042
<i>F</i> 2	-0,018	<i>F</i> 3	0,025	<i>A</i> 2	-0,013
<i>A</i> 3'	0,059	<i>A</i> 1	0,170	<i>F</i> 1'	0,133

Die chiralen Moleküle (I) kristallisieren in der untersuchten Raumgruppe *Pbcn* als racemisches Gemisch. In der zweiten, nicht zentrischen Modifikation *P*2₁ tritt eine spontane Racematspaltung durch Kristallisation auf. Die Untersuchung der Lösungen von Einkristallindividuen ergaben Drehwerte bis zu $[\alpha]_{365}^{20} = +11^\circ$ bzw. -11° (Wittig & Rümpler, 1971).

Bindungslängen und -winkel

Eine Mittelung der Bindungslängen und -winkel (Tabelle 4), die über die Symmetrie 222 (*D*₂) hinausgeht und die sechs Benzolringhälften als gleichwertig betrachtet, ist nur für die Bindungslängen *AB* und *EF*, *BC* und *DE* sowie *CD* statthaft. Die sich aus diesem Verfahren ergebenden Streuwerte $s(\overline{AB}, \overline{EF}) = 0,002$, $s(\overline{BC}, \overline{DE}) = 0,003$, $s(\overline{CD}) = 0,002$ Å entsprechen

ihren σ -Werten. Innerhalb des Zwölftrings jedoch übersteigen $s(\overline{AF})=0,005$ und $s(\overline{AF^+})^*=0,011$ Å die dazugehörigen σ -Werte.

Die aromatischen Bindungslängen der drei Benzolringe, die von $\overline{AB}, \overline{EF}$ 1,406 Å über $\overline{BC}, \overline{DE}$ 1,380 Å nach \overline{CD} 1,375 Å abnehmen, stimmen in Grösse und Gang mit den Längen vergleichbarer *o*-substituierter Benzolringe überein (Irgartinger, Leiserowitz & Schmidt, 1970b; Vergleich mit (II) siehe Tabelle 4). $A2-F2$ und $A3-F3$ sind mit einer Länge von 1,403 Å kürzer als $A1-F1$ mit 1,415 Å trotz ihrer grösseren Torsionswinkel von jeweils $6,9^\circ$ im Vergleich zu $3,8^\circ$ für letztere Bindung. Dieser Unterschied lässt sich auf einen grösseren Einfluss der sterischen Spannung an $A1-F1$ zurückführen, die auch in der Aufspreizung der dazugehörigen Winkel $F1-A1-F2$ und $A1-F1-A3'$ auf $129,3^\circ$ sichtbar wird. Die entsprechenden Winkel an Ring Ph2 bzw. Ph3 betragen $126,1$ und $122,0^\circ$. Die Aufweitung sämtlicher Winkel innerhalb des Zwölftringes hat eine Komprimierung der komplementären Winkel zur Folge (siehe Fig. 3).

Aus semiempirischen Energieberechnungen (Casalone, Mariani, Mugnoli & Simonetta, 1968) lässt sich zeigen, dass für die sp^2-sp^2 -Einfachbindung in Biphe-

nylderivaten bei einem bestimmten Diederwinkel φ (für Biphenyl $\varphi=35^\circ$) zwischen den Ringebenen sich die Abstossungs- und Konjugationsenergie die Waage halten und daher ein Bindungslängenminimum zu erwarten ist. Experimentell findet man z.B. in Biphenyl (Robertson, 1961) 1,494 Å, $\varphi=0^\circ$; (III) 1,487 Å, $\varphi=32,6^\circ$; in Biphenyl im gasförmigen Zustand (Bastiansen & Trøttestad, 1962) 1,489 Å, $\varphi=42^\circ$; (II) 1,498 Å, $\varphi=77,4^\circ$. In Verbindung (I) aber ist $A2-F3$ mit einer Länge von 1,482 Å signifikant kürzer als $A1-F2$ und $A3-F1'$ mit durchschnittlich 1,505 Å, obwohl die Ebene Ph2 gegen Ph3 um $63,9^\circ$ und Ph1 gegen Ph2 sowie Ph1 gegen Ph3' nur um $47,8^\circ$ bzw. $44,1^\circ$ verdreht sind. Die Dehnung der seitlichen Biphenylbindung ist daher auf die sterische Spannung zurückzuführen, die sich im zentralen Bereich nicht in dieser Weise auswirkt.

Packung der Moleküle im Kristall

Die Packungsdiagramme entlang [010] zeigt Fig. 4. Eine der drei möglichen zweizähligen Achsen der Symmetrie $222 (D_2)$, die für das freie Molekül zutrifft, ist im Kristall erhalten geblieben und liegt auf der Dyade parallel [010]. Die beiden dazu senkrechten zweizähligen Achsen, die man sich in das Molekül gelegt denken kann, verlaufen ziemlich genau zwischen den beiden Achsen [100] und [001]. N aus Tabelle 5

* F^+ bezeichnet des Atom F des benachbarten Benzolrings.

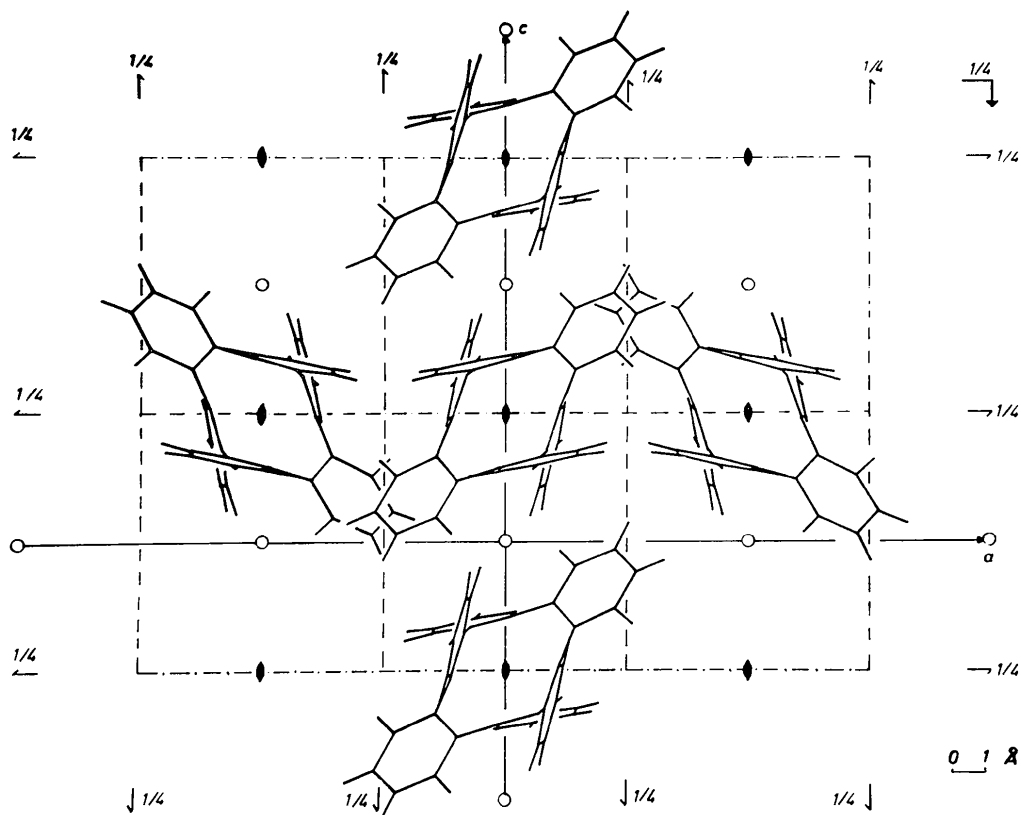


Fig. 4. Packungsanordnung der Moleküle von (I) betrachtet entlang [010].

verläuft parallel **b**, **M** bildet mit **a** und **c** einen Winkel von $-47,3$ bzw. $42,7^\circ$, während **L** jeweils die komplementären Winkel einnimmt. Der Schwerpunkt des Moleküls liegt nahe $0\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ($x=0,0$; $y=0,27984$; $z=0,25$).

In der untersuchten Raumgruppe *Pbcn* stehen die chiralen Moleküle innerhalb der vorliegenden Enantiomerenpaare über Symmetriezentren und Gleit-

Tabelle 9. Intermolekulare Abstände (Å)

Als Grensradien wurden für C 1,85 und für H 1,30 Å festgesetzt. Die Symbole in Klammern bezeichnen die Lage äquivalenter Atome der Nachbarmoleküle nach folgenden Definitionen:

Koordinaten äquivalenter Lagen			Symbol
x	y	z	<i>A</i>
$-x$	$-y$	$-z$	\bar{A}
$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$	<i>B</i>
$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	\bar{B}
$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	z	<i>C</i>
$-x$	y	$\frac{1}{2}-z$	<i>D</i>
x	$-y$	$\frac{1}{2}+z$	\bar{D}

A_{pqr} bezeichnet die Koordinaten $p+x/a$, $q+y/b$, $r+z/c$. Die Kontakte gehen jeweils von (I) in Position A_{000} aus.

$C3 \cdots d2(A_{0\bar{1}0})$	3,08
$D3 \cdots b1(C_{0\bar{1}0})$	3,09
$B2 \cdots d1(B_{00\bar{1}})$	3,02
$C3 \cdots e1(\bar{D}_{001})$	2,76
$B1 \cdots b3(\bar{B}_{000})$	3,15
$b1 \cdots b3(\bar{B}_{000})$	2,48
$c1 \cdots b3(\bar{B}_{000})$	2,54
$D2 \cdots E3(C_{000})$	3,60
$D2 \cdots e3(C_{000})$	2,85
$E2 \cdots d3(C_{000})$	3,07
$F2 \cdots d3(C_{000})$	3,12
$E1 \cdots C3(\bar{D}_{000})$	3,56
$D2 \cdots c3(A_{010})$	3,09
$d2 \cdots c3(A_{010})$	2,26
$b2 \cdots c2(\bar{A}_{010})$	2,47
$D1 \cdots c2(\bar{D}_{010})$	3,13
$E1 \cdots c2(\bar{D}_{010})$	3,03

spiegelebenen in Beziehung. Die relativ geringe Anzahl von nahen Kontakten (Tabelle 9) zu Nachbarmolekülen lässt sich auf die ellipsoidartige Form des Moleküls zurückführen. Nach aussen ist (I) derart durch seine Wasserstoffatome abgeschirmt, dass kaum kurze intermolekulare $C \cdots C$ -Abstände existieren.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor H. A. Staab, der es mir ermöglichte, diese Arbeit durchzuführen. Herrn Professor G. Wittig und Herrn Dr. K. D. Rümpler gebührt mein Dank für die Substanzproben. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bad Godesberg und der Stiftung Volkswagenwerk, Hannover danke ich sehr für ihre Unterstützung. Herrn H. Rodewald danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der Messungen und für das Zeichnen der Abbildungen.

Literatur

- BASTIANSEN, O. & TRÆTTEBERG, M. (1962). *Tetrahedron*, **17**, 147–154.
- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478–483.
- CASALONE, G., MARIANI, C., MUGNOLI, A. & SIMONETTA, M. (1968). *Mol. Phys.* **15**, 339–348.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- IRNGARTINGER, H. (1972). *Israel J. Chem.* **10**, 635–647.
- IRNGARTINGER, H., LEISEROWITZ, L. & SCHMIDT, G. M. J. (1970a). *Chem. Ber.* **103**, 1132–1156.
- IRNGARTINGER, H., LEISEROWITZ, L. & SCHMIDT, G. M. J. (1970b). *Chem. Ber.* **103**, 1119–1131.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
- ROBERTSON, G. B. (1961). *Nature, Lond.* **191**, 593–594.
- STAAB, H. A. & WÜNSCHE, C. (1968). *Chem. Ber.* **101**, 887–899.
- WITTIG, G. & RÜMPLE, K. D. (1971). *Liebigs Ann.* **751**, 1–16.