

Experimentelles

Die Verbindung (I) wurde von Wittig, Fischer & Reiff (1973) synthetisiert. Farblose Einkristalle konnten durch langsames Abkühlen einer Benzollösung erhalten werden.

Tabelle 1. Kristallographische Konstanten

$C_{36}H_{24}$; M.G. 456,6
 $a=7,535$ (0₆); $b=14,920$ (2); $c=10,508$ (1) Å; $\beta=94,55$ (1)^o
 Auslöschungen: $h0l$ für l ungerade, $0k0$ für k ungerade
 Raumgruppe: $P2_1/c$
 $V=1177,6$ Å³; $D_{\text{ber}}=1,29$ g cm⁻³ für $Z=2$
 $F(000)=480$; $\mu(\text{Mo } K\alpha)=0,79$ cm⁻¹; Schmp. 382^oC
 Molekularsymmetrie: $\bar{1}$ (C_i)

Die Gitterkonstanten, die in Tabelle 1 stehen, wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus einer Reihe von Reflexen hoher Ordnung ($2\theta > 46^{\circ}$) auf einem Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung bestimmt. Ein Kristall der Grösse $0,38 \times 0,41 \times 0,41$ mm wurde entlang a^* justiert. Die Intensitäten ermittelten wir auf

* Die Liste der Strukturformfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31278: 9 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter ($\times 10^4$ Å²)

Der Ausdruck für den Temperaturfaktor hat die Form

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

	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{12}	u_{23}	u_{13}
C(1)	-0,27774 (15)	0,11864 (8)	-0,12576 (11)	287 (6)	327 (6)	327 (6)	-7 (5)	-6 (5)	-32 (5)
C(2)	-0,41397 (16)	0,16179 (9)	-0,06792 (13)	302 (6)	410 (7)	433 (7)	14 (5)	7 (6)	27 (5)
C(3)	-0,46513 (19)	0,24849 (10)	-0,09995 (15)	355 (7)	439 (8)	611 (9)	85 (6)	-24 (7)	47 (6)
C(4)	-0,37907 (19)	0,29377 (10)	-0,19092 (15)	451 (8)	360 (8)	656 (10)	92 (6)	84 (7)	-18 (7)
C(5)	-0,24171 (18)	0,25305 (9)	-0,24785 (14)	434 (8)	394 (7)	490 (8)	35 (6)	108 (6)	29 (6)
C(6)	-0,18729 (16)	0,16548 (8)	-0,21711 (11)	331 (6)	349 (6)	336 (6)	10 (5)	32 (5)	-17 (5)
C(7)	-0,03723 (17)	0,12901 (8)	-0,28661 (11)	391 (7)	283 (6)	345 (6)	-20 (5)	45 (5)	55 (5)
C(8)	-0,05482 (20)	0,13514 (9)	-0,42019 (13)	532 (9)	400 (7)	365 (7)	-1 (6)	75 (6)	38 (6)
C(9)	0,07726 (22)	0,10721 (10)	-0,49407 (13)	710 (10)	441 (8)	321 (7)	-25 (7)	38 (6)	114 (7)
C(10)	0,23270 (22)	0,07268 (9)	-0,43674 (14)	598 (9)	450 (8)	434 (8)	2 (7)	2 (6)	219 (7)
C(11)	0,25378 (19)	0,06503 (9)	-0,30500 (13)	424 (8)	387 (7)	431 (8)	5 (6)	9 (6)	129 (6)
C(12)	0,12014 (16)	0,09237 (8)	-0,22817 (11)	351 (6)	270 (6)	348 (6)	-41 (5)	16 (5)	74 (5)
C(13)	0,15399 (14)	0,07901 (8)	-0,08825 (11)	240 (6)	316 (6)	343 (6)	-20 (5)	5 (5)	55 (5)
C(14)	0,14073 (16)	0,14735 (8)	0,00068 (12)	307 (6)	282 (6)	425 (7)	-2 (5)	3 (5)	61 (5)
C(15)	0,17911 (17)	0,13076 (9)	0,12975 (12)	368 (7)	344 (7)	385 (7)	-29 (5)	-90 (6)	55 (5)
C(16)	0,22407 (16)	0,04514 (8)	0,17256 (12)	334 (6)	392 (7)	324 (7)	-21 (5)	-26 (5)	25 (5)
C(17)	0,23446 (14)	-0,02477 (8)	0,08582 (11)	230 (6)	316 (6)	356 (6)	-16 (5)	4 (5)	35 (5)
C(18)	0,20439 (14)	-0,00591 (8)	-0,04381 (11)	259 (6)	292 (6)	331 (6)	-21 (5)	-21 (5)	55 (5)

einem computergesteuerten Siemens-Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung nach der Differenzfilter-Methode (Zirkon- und Yttrium-Metallfilter). In einem Bereich bis zu $\sin \theta/\lambda \leq 0,66$ wurde ein vollständiger, unabhängiger Satz von Reflexen mit einer Schrittgeschwindigkeit von 0,24 s pro $0,02^{\circ}$ in 2θ vermessen. Von den 2851 erfassten Reflexen wurden 642 als nicht beobachtet angesehen. Auf Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Über weitere Einzelheiten des Messverfahrens und der Definition nicht beobachteter Reflexe wird auf eine frühere Arbeit verwiesen (Irngartinger, Leiserowitz & Schmidt, 1970).

Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur von (I) haben wir in direktem Verfahren mit dem Programm *LSAM* (Germain, Main & Woolfson, 1971) gelöst. Innerhalb eines Satzes von 182 $E(hkl) \geq 1,9$ erhielten zur Festlegung des Ursprungs folgende Reflexe ein positives Vorzeichen: 567 ($|E|=3,8$); 731 ($|E|=3,8$); 356 ($|E|=3,4$). Ausserdem wurden folgende Symbole zugewiesen: $\bar{3}18$ ($|E|=3,7$); $\bar{4},10,2$ ($|E|=3,6$); $\bar{7}32$ ($|E|=3,2$). Die Fourier-Synthese an Hand der E -Werte mit den Vorzeichen des Satzes, der die höchsten Wahrscheinlichkeitskriterien besass ($a=b=c=+$), lieferte eindeutig die Positionen sämtlicher Kohlenstoffatome. Der Schwerpunkt des Moleküls, der im Symmetriezentrum $0,0, \frac{1}{2}$ lag, wurde zur Verfeinerung dieses Modells nach $0,0,0$ verschoben. Die Verfeinerung der Koordinaten der C-Atome mit 1238 Reflexen ($\sin \theta/\lambda \leq 0,5$) senkte den R -Wert ($R = \sum ||kF_o - |F_c|| / \sum kF_o$) nach zwei Zyklen von 0,34 auf 0,10. Im weiteren Verlauf wurden die Wasserstoffatome an chemisch sinnvollen Stellen hinzugefügt und sämtliche Reflexe in die Verfeinerung miteinbezogen. Der abschliessende Zyklus im Vollmatrix-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome und isotropen für die H-Atome ergab einen endgültigen R -Wert von 0,042 (ohne nicht beobachtete Re-

Tabelle 2 (Fort.)

Der Ausdruck für den Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp [-8^2 U_{150} (\sin^2 \theta / \lambda^2)]$.

	x	y	z	U_{150}
H(2)	-0,4776 (18)	0,1291 (9)	-0,0042 (13)	411 (37)
H(3)	-0,5589 (22)	0,2774 (10)	-0,0600 (14)	536 (42)
H(4)	-0,4130 (21)	0,3524 (12)	-0,2136 (14)	558 (44)
H(5)	-0,1763 (19)	0,2862 (10)	-0,3093 (13)	464 (39)
H(8)	-0,1688 (22)	0,1569 (10)	-0,4569 (14)	527 (43)
H(9)	0,0580 (20)	0,1126 (10)	-0,5907 (15)	553 (42)
H(10)	0,3330 (22)	0,0534 (10)	-0,4889 (15)	576 (44)
H(11)	0,3683 (21)	0,0407 (10)	-0,2651 (13)	470 (39)
H(14)	0,1085 (17)	0,2072 (9)	-0,0284 (12)	360 (34)
H(15)	0,1769 (18)	0,1801 (10)	0,1924 (13)	424 (37)
H(16)	0,2473 (17)	0,0343 (9)	0,2646 (13)	361 (35)
H(18)	0,2080 (16)	-0,0547 (9)	-0,1070 (11)	270 (31)

flexe) bzw. 0,046 (einschliesslich nicht beobachteter Reflexe). Zur Berechnung der Strukturformfaktoren wurden die Atomformfaktoren der Kohlenstoffatome von Cromer & Waber (1965) und die der Wasserstoffatome von Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet.* Sämtliche Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Heidelberg (IBM 360/44 und /67) ausgeführt.

Ergebnisse und Diskussionen

Die Atomkoordinaten mit ihren Standardabweichungen σ stehen in Tabelle 2, die Bindungslängen und -winkel und ihre σ -Werte in Tabelle 3. Die Standard-

Tabelle 3. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) mit Standardabweichungen und Mittelwerten (nach C_{2h})

Bindungslängen		Mittelwerte		
C(1)—C(6)	1,406 (2)	C(7)—C(12)	1,402 (2)	1,404
C(1)—C(2)	1,392 (2)	C(11)—C(12)	1,400 (2)	1,396
C(2)—C(3)	1,384 (2)	C(10)—C(11)	1,386 (2)	1,385
C(3)—C(4)	1,374 (2)	C(9)—C(10)	1,374 (2)	1,374
C(4)—C(5)	1,377 (2)	C(8)—C(9)	1,375 (2)	1,376
C(5)—C(6)	1,399 (2)	C(7)—C(8)	1,402 (2)	1,401
C(1)—C(17')	1,491 (2)	C(12)—C(13)	1,485 (2)	1,488
C(13)—C(18)	1,393 (2)	C(17)—C(18)	1,392 (2)	1,393
C(13)—C(14)	1,392 (2)	C(16)—C(17)	1,391 (2)	1,392
C(14)—C(15)	1,386 (2)	C(15)—C(16)	1,387 (2)	1,387
C(6)—C(7)	1,496 (2)			
C(2)—H(2)	0,98 (1)	C(11)—H(11)	1,00 (2)	
C(3)—H(3)	0,95 (2)	C(10)—H(10)	1,01 (2)	
C(4)—H(4)	0,94 (2)	C(9)—H(9)	1,02 (2)	
C(5)—H(5)	0,98 (1)	C(8)—H(8)	0,97 (2)	0,98
C(14)—H(14)	0,97 (1)	C(16)—H(16)	0,98 (1)	
C(15)—H(15)	0,99 (1)	C(18)—H(18)	0,99 (1)	

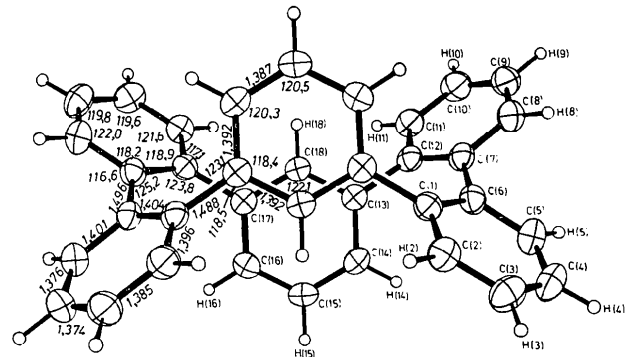


Fig. 1. Gemittelte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) eingetragen in eine ORTEP-Zeichnung (Johnson, 1965). Die Schwingungsellipsoide der C-Atome sind für 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Der Radius der H-Atome ist auf 0,08 Å festgelegt.

Tabelle 3 (Fort.)

Bindungswinkel		Mittelwerte		
C(2)—C(1)—C(6)	118,8 (1)	C(7)—C(12)—C(11)	118,9 (1)	118,9
C(2)—C(1)—C(17')	117,7 (1)	C(11)—C(12)—C(13)	117,2 (1)	117,5
C(6)—C(1)—C(17')	123,5 (1)	C(7)—C(12)—C(13)	124,0 (1)	123,8
C(1)—C(2)—C(3)	121,8 (1)	C(10)—C(11)—C(12)	121,4 (1)	121,6
C(2)—C(3)—C(4)	119,4 (1)	C(9)—C(10)—C(11)	119,7 (1)	119,6
C(3)—C(4)—C(5)	119,8 (1)	C(8)—C(9)—C(10)	119,7 (1)	119,8
C(4)—C(5)—C(6)	121,9 (1)	C(7)—C(8)—C(9)	122,0 (1)	122,0
C(1)—C(6)—C(5)	118,2 (1)	C(8)—C(7)—C(12)	118,2 (1)	118,2
C(1)—C(6)—C(7)	125,3 (1)	C(6)—C(7)—C(12)	125,0 (1)	125,2
C(5)—C(6)—C(7)	116,5 (1)	C(6)—C(7)—C(8)	116,7 (1)	116,6
C(12)—C(13)—C(14)	118,3 (1)	C(18)—C(17)—C(1')	118,7 (1)	118,5
C(12)—C(13)—C(18)	123,4 (1)	C(16)—C(17)—C(1')	122,8 (1)	123,1
C(14)—C(13)—C(18)	118,3 (1)	C(16)—C(17)—C(18)	118,4 (1)	118,4
C(13)—C(14)—C(15)	120,4 (1)	C(15)—C(16)—C(17)	120,2 (1)	120,3
C(14)—C(15)—C(16)	120,5 (1)			
C(13)—C(18)—C(17)	122,1 (1)			
C(1)—C(2)—H(2)	119,0 (8)	C(12)—C(11)—H(11)	120,1 (9)	119,6
C(3)—C(2)—H(2)	119,2 (8)	C(10)—C(11)—H(11)	118,5 (9)	118,9
C(2)—C(3)—H(3)	121,2 (9)	C(11)—C(10)—H(10)	119,1 (9)	120,2
C(4)—C(3)—H(3)	119,4 (9)	C(9)—C(10)—H(10)	121,2 (9)	120,3
C(3)—C(4)—H(4)	121,3 (10)	C(10)—C(9)—H(9)	121,1 (9)	121,2
C(5)—C(4)—H(4)	118,8 (10)	C(8)—C(9)—H(9)	119,2 (9)	119,0
C(4)—C(5)—H(5)	119,9 (9)	C(9)—C(8)—H(8)	122,4 (9)	121,2
C(6)—C(5)—H(5)	118,1 (9)	C(7)—C(8)—H(8)	115,5 (9)	116,8
C(13)—C(14)—H(14)	119,6 (8)	C(17)—C(16)—H(16)	120,4 (8)	120,0
C(15)—C(14)—H(14)	120,0 (8)	C(15)—C(16)—H(16)	119,4 (8)	119,7
C(14)—C(15)—H(15)	120,4 (8)	C(16)—C(15)—H(15)	119,1 (8)	119,8
C(13)—C(18)—H(18)	117,9 (7)	C(17)—C(18)—H(18)	119,8 (7)	118,9

abweichungen der C-C-Bindungslängen und der entsprechenden Bindungswinkel betragen im Durchschnitt $0,002 \text{ \AA}$ und $0,1^\circ$. Eine Mittelung der Bindungslängen und -winkel nach der Symmetrie $2/m$ (C_{2h}) ergibt Unterschiede zwischen Einzel- und Mittelwerten von durchschnittlich $0,001_4 \text{ \AA}$ und $0,1_4^\circ$. Sie stimmen gut mit den σ -Werten überein.

Molekülkonformation

Der Schwerpunkt von (I) liegt auf einem Symmetriezentrum, so dass dem Molekül im Kristall die Symmetrie $\bar{1}$ (C_i) zukommt. Diese Symmetriebedingung schliesst die zweite Isomeriemöglichkeit (II) der allgemeinen Formel (III) aus und bestätigt die aus $^1\text{H-NMR}$ -Daten gewonnene Isomerizuweisung (I) (Wittig, Fischer & Reiff, 1973). Das freie Molekül (I) besitzt die Symmetrie $2/m$ (C_{2h}). Eine Symmetrisierung der LMN-Koordinaten von (I) durch arithmetische Mittelung ergibt nur geringfügige packungsbedingte Abweichungen von $2/m$. Sie sind in Tabelle 4 aufgeführt und betragen für die C-Atome im Mittel $0,01 \text{ \AA}$.

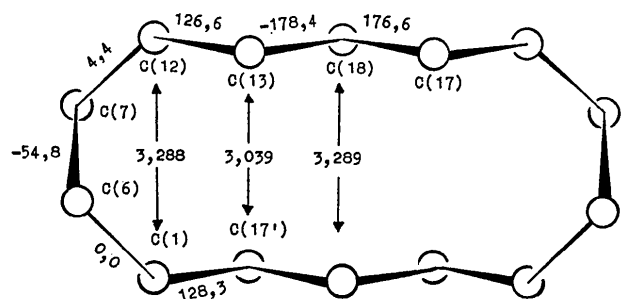
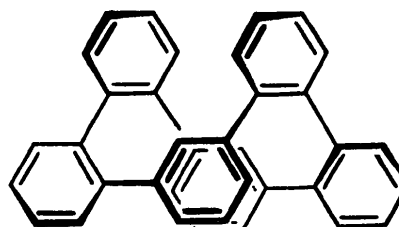
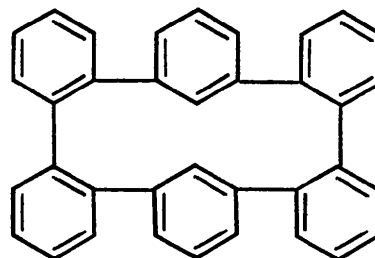


Fig. 2. Torsionswinkel ($^\circ$) um die Bindungen des inneren 14-Rings und transannuläre Abstände (\AA).

Innerhalb der besten Ebene durch das Molekül (siehe Fig. 1) sind die Abweichungen der LM-Koordinaten halb so gross wie die der N-Koordinaten senkrecht dazu ($\Delta_l = \Delta_m = 0,008$; $\Delta_n = 0,016 \text{ \AA}$). Die leichtere Deformierbarkeit in dieser Richtung wird offenbar dadurch bewirkt, dass sie vor allem durch Torsionen der Phenylringe gegeneinander bewerkstelligt werden kann, während Änderungen in der Ebene energetisch aufwendigere Winkeldeformationen erfordern.



(II)



(III)

Das 14-gliedrige Ringsystem aus sp^2 -C-Atomen, das den Kern des Moleküls darstellt, liegt in einer kronenförmigen Konformation vor. Die Torsionswinkel sind in Fig. 2 eingetragen.

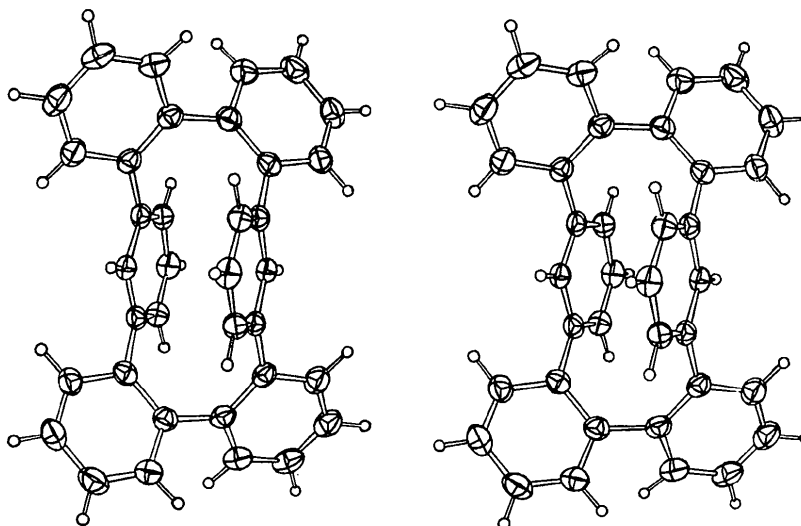


Fig. 3. Stereoskopische Ansicht von (I) (ORTEP: Johnson, 1965).

Tabelle 4. Unterschiede in den LMN-Atomkoordinaten (Å) des beobachteten (siehe Fig. 1) und des symmetrisierten Moleküls (I)

Der Schwerpunkt und die kovarianten Komponenten des LMN-Systems werden angegeben. Mit a [C(1)–C(6); C(15')–C(18')] und b [C(7)–C(15); C(18)] werden jeweils die nach der Molekularsymmetrie C_{2h} äquivalenten aber kristallographisch unabhängigen Teile des Moleküls bezeichnet.

Schwerpunkt		x_1	x_2	x_3
$x=0,0$	L	-1,35310	9,43614	-7,74281
$y=0,0$	M	-6,14547	4,96251	5,63987
$z=0,0$	N	-4,14525	-10,43725	-4,31860

a	b	$\Delta l_a = -\Delta l_b$	$\Delta m_a = \Delta m_b$	$\Delta n_a = \Delta n_b$
C(1)	C(12)	-0,003	0,010	-0,010
C(2)	C(11)	-0,010	0,003	-0,046
C(3)	C(10)	-0,002	-0,002	-0,035
C(4)	C(9)	0,015	-0,009	0,012
C(5)	C(8)	0,016	-0,009	0,031
C(6)	C(7)	0,005	0,000	0,016
C(17')	C(13)	-0,003	0,014	0,001
C(16')	C(14)	0,009	0,025	0,010
C(15')	C(15)	0,013	0,000	0,000
C(18')	C(18)	-0,007	0,000	0,000
H(2)	H(11)	-0,020	-0,002	-0,078
H(3)	H(10)	0,000	-0,033	-0,073
H(4)	H(9)	0,001	-0,031	0,052
H(5)	H(8)	0,044	-0,001	0,057
H(16')	H(14)	0,015	0,030	0,018
H(15')	H(15)	0,030	0,000	0,000
H(18')	H(18)	0,030	0,000	0,000

Vor allem die abstossenden Kräfte zwischen den Phenylringen Ph3 und Ph3', die sich im 14-Ringsystem gegenüberliegen, beeinflussen die Molekülstruktur und bewirken Deformationen am Molekülgerüst. Der transannulare Abstand dieser beiden, parallel verlaufenden Phenylringebenen beträgt 3,053 Å. Vor allem die Abstände C(13)···C(17') 3,039 und C(18)···C(18') 3,289 Å (Tabelle 5) zeigen den Bereich der grössten gegenseitigen Beeinflussung an (siehe Fig. 1). Die Folge ist eine bootsförmige Deformation von Phenylring Ph3. Die Atome C(18) und C(15) weichen von einer Ebene durch die Atome C(13), C(14), C(16), C(17) um 0,034 bzw. 0,020 Å ab. Derartige Deformationen von *meta*-substituierten Phenylringen innerhalb eines gespannten cyclischen Systems wurden auch in Penta-*m*-phenylen mit den entsprechenden Abweichungen von 0,07 bzw. 0,03 Å beobachtet (Irngartinger, Leiserowitz & Schmidt, 1970). Erwartungsgemäss liegen diese Werte beim wesentlich gespannten homologen 10-Ringsystem [2,2]Metacyclophan-1,9-dien (0,23 bzw. 0,08 Å) höher (Hanson & Röhl, 1972). Die beiden anderen Phenylringe Ph1 und Ph2 sind eben. Die transannularen Wechselwirkungen in Richtung der kurzen Achse des 14-Rings (Fig. 2) führen zu einer Aufweitung dieses Systems. Daher ist in der Biphenylgruppe Ph1–Ph2 der 1···4-Abstand C(1)···C(12) 3,288 Å innerhalb des Macrocyclus länger als der entsprechende Abstand C(5)···C(8) 2,960 Å ausserhalb, so dass die Biphenylachse nach

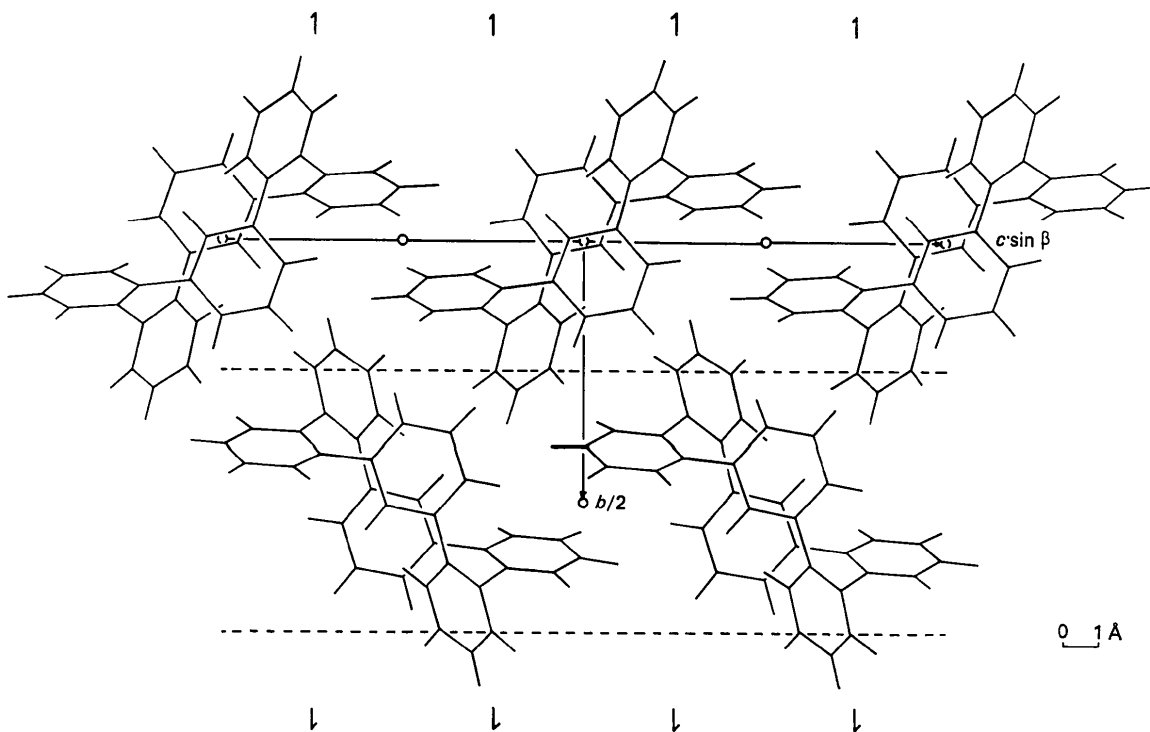


Fig. 4. Packungsanordnung der Moleküle von (I) betrachtet entlang [100].

aussen gebogen ist. Die Diagonale C(7)–C(10) und C(6)–C(3) bilden einen Winkel von $190,8^\circ$. Die beiden Biphenylgruppen Ph1–Ph3' und Ph2–Ph3 verlaufen in Richtung der langen Achse des 14-Rings und sind somit weniger stark den erwähnten sterischen Effekten ausgesetzt. Die Unterschiede der entsprechenden $1 \cdots 4$ Abstände (im Mittel $3,204$ bzw. $2,995$ Å; Tabelle 5) sind daher auch geringer und die Verbiegung der Biphenylachsen um durchschnittlich 6° im Vergleich zu Ph1–Ph2 kleiner. Die Verdrillung der Phenylringebenen gegeneinander ist in allen Biphenylgruppen praktisch gleich gross: Ph1–Ph2 $52,9^\circ$; Ph2–Ph3 $54,3^\circ$; Ph1–Ph3' $52,2^\circ$.

Eine stereoskopische Ansicht des Moleküls zeigt Fig. 3.

Das Wasserstoffatom H(18) liegt im kurzen Abstand (Tabelle 5) über dem Phenylring Ph3' (Fig. 1). Wegen des diamagnetischen Einflusses von Ph3' liegt die $^1\text{H-NMR}$ -Absorption von $\delta = 6,02$ ppm für H(18) (Wittig, Fischer & Reiff, 1973) bei relativ hohem Feld.

Bindungslängen und -winkel

Die Bindungslängen innerhalb der Phenylringe sind in charakteristischer Weise von der Stellung der Substituenten abhängig. Im *ortho*-substituierten Phenylring ist die Bindung zwischen den substituierten sp^2 -C-Atomen mit $1,404$ Å die längste innerhalb des Benzol-

erreichen einen Wert von $1,374$ Å (Fig. 1, Tabelle 3). In vergleichbaren Systemen wie Hexa-*o*-phenylen (Irngartinger, 1972b, 1973a), Tetra-*o*-phenylen (Irngartinger, 1975) oder Tetrabenzocyclododecen (Irngartinger, 1972a, 1973b) zeigen die Bindungslängen mit (I) übereinstimmende Werte und weisen denselben Gang auf. Im *meta*-substituierten Phenylring sind die aromatischen Bindungen, die vom substituierten C-Atom ausgehen, gleich lang ($1,392$ Å). Die übrigen Bindungslängen im Sechsring haben den kürzeren Wert von $1,387$ Å. Auch in diesem Falle ergeben sich übereinstimmende Werte in Analogbeispielen wie Hexa- oder Penta-*m*-phenylen. Innerhalb sämtlicher Sechsringe sind die C–C–C-Bindungswinkel am substituierten C-Atom um 1 bis 2° kleiner und als Folge davon an den benachbarten C-Atomen um etwa 2° grösser als der theoretische Wert von 120° (Fig. 1, Tabelle 3), eine Erscheinung, die sich in den oben genannten Vergleichsbeispielen wiederfindet.

Die C(sp^2)–C(sp^2)-Einfachbindungen, welche die Phenylringe miteinander verknüpfen, sind in der Richtung senkrecht zu den Phenylringen Ph3 und Ph3' geringfügig länger ($1,496$ Å) als in der langen Achse des 14-Ringsystems ($1,488$ Å). Da der Verdrillungswinkel zwischen den Phenylringen alle in der gleichen Grössenordnung von 53° liegen und somit für Konjugationseffekte die gleichen Voraussetzungen gegeben sind, bieten sich als Erklärung für die Dehnung von C(6)–C(7) die transannularen Abstossungseffekte an. Diese bewirken auch eine Aufweitung der Winkel an Ph1 und Ph2 innerhalb des 14-Rings auf $123,8^\circ$ bzw. $125,2^\circ$. Durch die Aufweitung hervorgerufene Scherungskräfte parallel zu C(15)–C(18) führen zu einer Deformation der exocyclischen Winkel an Ph3 auf $118,5^\circ$ bzw. $123,1^\circ$.

Tabelle 5. *Einige kurze intramolekulare Kontakte* (Å)

Abstände zwischen Ph3' \cdots Ph3'			
C(13) \cdots C(16')	3,454	C(15) \cdots C(18')	3,496
C(13) \cdots C(17')	3,039	C(16) \cdots C(18')	3,450
C(13) \cdots C(18')	3,317	C(17) \cdots C(18')	3,333
C(14) \cdots C(17')	3,429	C(18) \cdots C(18')	3,289
C(14) \cdots C(18')	3,407	C(15) \cdots H(18')	3,121
1 \cdots 3-Abstände		Mittelwerte	
C(1) \cdots C(7)	2,579	C(6) \cdots C(12)	2,571 2,575
C(5) \cdots C(7)	2,463	C(6) \cdots C(8)	2,468 2,466
C(6) \cdots C(17')	2,552	C(7) \cdots C(13)	2,550 2,551
C(2) \cdots C(17')	2,467	C(11) \cdots C(13)	2,463 2,465
C(1) \cdots C(16')	2,531	C(12) \cdots C(14)	2,534 2,533
C(1) \cdots C(18')	2,481	C(12) \cdots C(18)	2,472 2,477
1 \cdots 4-Abstände			
C(6) \cdots C(13)	3,092	C(7) \cdots C(17')	3,095 3,094
C(6) \cdots C(16')	3,192	C(7) \cdots C(14)	3,216 3,204
C(2) \cdots C(18')	2,998	C(11) \cdots C(18)	2,992 2,995
C(1) \cdots C(12)	3,288		
C(5) \cdots C(8)	2,960		
Weitere C \cdots C- und H \cdots H-Abstände			
C(1) \cdots C(13)	3,299	C(12) \cdots C(17')	3,321 3,310
C(1) \cdots C(14)	3,351	C(12) \cdots C(16')	3,394 3,373
C(6) \cdots C(14)	3,244	C(7) \cdots C(16')	3,231 3,238
H(2) \cdots H(18')	2,52	H(11) \cdots H(18)	2,56 2,54
H(5) \cdots H(8)	2,48		

kerns. (Zur Diskussion werden jeweils die nach C_{2h} gemittelten Werte verwendet.) Zur Peripherie hin nehmen die aromatischen C–C-Bindungslängen ab und

Packung der Moleküle im Kristall

Die Moleküle (I), die jeweils auf einem Symmetriezentrum liegen, sind entlang [001] gestapelt (Fig. 4). Die Gleitspiegelebene sorgt für eine günstige, raumerfüllende Versetzung der Stapel gegeneinander. Von den intermolekularen Abständen, die im üblichen Rahmen liegen, sei auf den relativ kurzen Kontakt C(9) \cdots C(9) ($\bar{x}, \bar{y}, -1-z$) von $3,40$ Å über das Zentrum bei $0, 0, -\frac{1}{2}$ hingewiesen.

Herrn Professor G. Wittig und Herrn Dr S. Fischer danke ich für die Substanzproben. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg und der Stiftung Volkswagenwerk, Hannover gebührt mein Dank für ihre Unterstützung.

Literatur

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.

- HANSON, A. W. & RÖHRL, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2032–2037.
- IRNGARTINGER, H. (1972a). *Chem. Ber.* **105**, 2068–2084.
- IRNGARTINGER, H. (1972b). *Israel J. Chem.* **10**, 635–647.
- IRNGARTINGER, H. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 894–902.
- IRNGARTINGER, H. (1973b). *Chem. Ber.* **106**, 2786–2806.
- IRNGARTINGER, H. (1975). In Vorbereitung.
- IRNGARTINGER, H., LEISEROWITZ, L. & SCHMIDT, G. M. J. (1970). *Chem. Ber.* **103**, 1119–1156.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WITTIG, G., FISCHER, S. & REIFF, G. (1973). *Liebigs Ann.* **S.** 495–498.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 702

Structural Transition in Polyphenyls. II.* The Crystal Structure of the High-Temperature Phase of Quaterphenyl

BY Y. DELUGEARD, J. DESUCHE AND J. L. BAUDOUR

*Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale,
E.R.A. au CNRS n° 015, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes-Cedex, France*

(Received 26 June 1975; accepted 10 July 1975)

The crystal structure of quaterphenyl has been refined from new data collected at room temperature on a single-crystal diffractometer with a program taking account of curvilinear motions in the structure factor expression. 777 independent reflexions were used to yield a final R_w value of 0.045. A comparison is made between thermal-motion tensors of quaterphenyl and *p*-terphenyl. Translational terms are very similar for the two molecules. Librational terms about the directions perpendicular to the long molecular axis are approximately inversely proportional to the moments of inertia. Those of quaterphenyl are half those of *p*-terphenyl. For librations about the long molecular axis, the quaterphenyl central rings exhibit a large amplitude, $\langle\varphi^2\rangle = 178(^{\circ})^2$, which is however smaller than the exceptional value of $\langle\varphi^2\rangle = 260(^{\circ})^2$ for *p*-terphenyl. This is interpreted as resulting from a dynamic disorder, the rings oscillating in a double-well potential. The observation at 110 K of a superstructure confirms this interpretation.

Introduction

Refinement of the quaterphenyl [*p,p'*-bis(phenyl)-biphenyl] structure has been carried out to study the thermal vibrations of this compound and to compare them with those of isomorphous products: biphenyl (Messenger, Sanquer, Baudour & Meinel, 1973), *p*-terphenyl (Baudour, 1972; Baudour, Delugeard & Sanquer, 1974).

For these compounds, X-ray analysis at ordinary temperature assigns to the molecule a planar configuration associated with a high librational amplitude φ about the long axis: $\langle\varphi^2\rangle$ is $106 (^{\circ})^2$ for biphenyl, $70 (^{\circ})^2$ for the *p*-terphenyl outer ring. This amplitude becomes exceptionally high for the *p*-terphenyl central ring: $\langle\varphi^2\rangle = 260 (^{\circ})^2$. The unusual thermal motion found in this case reveals a dynamic disorder: the

central ring moves in a double potential well and the planar configuration is only an average which does not correspond to a stable equilibrium in the crystal. At ordinary temperatures, both wells are randomly occupied. At low temperatures, the stabilization of the rings in one of these two wells results in the appearance of an ordered phase where the non-planarity of the molecules becomes obvious (Baudour, Delugeard & Cailleau, 1975). Therefore the thermal motion in quaterphenyl has been compared with that of other polyphenyls. For this, the crystal structure of quaterphenyl has been firstly refined from new experimental data.

Experimental

The quaterphenyl crystals were grown by sublimation. A crystal of approximate dimensions $0.6 \times 0.3 \times 0.1$ mm was used both for lattice-constant determination and for intensity collection. The crystal system is

* Part I: *Acta Cryst.* **B32**, 150–154.