

Hermann Irrgartinger, Leslie Leiserowitz und Gerhard M. J. Schmidt

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, XVI¹⁾

Kristall- und Molekularstruktur von 5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg
und dem Department of Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

(Eingegangen am 3. Dezember 1969)

Die Kristallstruktur der Titelverbindung wurde mit Hilfe der SEARCH-Methode gelöst und aufgrund von 4050 (einschließlich 1484 „unbeobachteten“) Reflexen ($\sin \Theta/\lambda \leq 0.66$) und 150 starken Reflexen im Bereich $0.66 < \sin \Theta/\lambda < 0.81$ verfeinert, die mit MoK_{α} -Strahlung (Differenz-Filter-Methode) auf einem mit Lochstreifen gesteuerten Siemens-Diffraktometer gemessen worden waren. Die Standardabweichung der kristallographisch unabhängigen Längen der Dreifachbindung (1.192 Å) sowie der exocyclischen (1.434 Å) und endocyclischen Bindungen der Benzolkerne (mit Symmetrie m statt 6) beträgt 0.003 Å. Die Abweichung der Kohlenstoffatome der Dreifachbindungen aus den Ebenen ihrer Benzolringe (maximal 0.103 Å) ist signifikant, da die Ringatome selbst durchschnittlich nur 0.004, maximal 0.010 Å außerhalb dieser Ebenen liegen. Die Konformation des Moleküls entspricht eher der Symmetrie m als $\bar{6} m 2$, wofür Packungseffekte verantwortlich gemacht werden. „Overcrowding“ der dreifach-gebundenen *ortho*-Kohlenstoffatome ist nicht klar erkenntlich.

Die beobachteten Schwankungen der aromatischen Bindungslängen und -winkel werden durch Hybridisierungsunterschiede der mit C oder H substituierten Ringkohlenstoffatome erklärt.

Conjugation in Macrocyclic Systems, XVI¹⁾

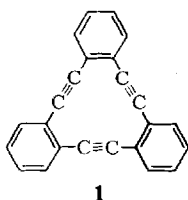
The Crystal and Molecular Structures of 5,6,11,12,17,18-Hexadehydrotribenzo[*a,e,i*]cyclododecene

The crystal structure of the title compound has been solved by the SEARCH procedure and refined from 4050 (including 1484 „unobserved“) reflections ($\sin \Theta/\lambda \leq 0.66$) recorded with MoK_{α} radiation on a papertape-controlled Siemens diffractometer by the balanced-filter method. The e. s. d. of the crystallographically independent C—C bond lengths of the benzene rings (with assumed point symmetry m rather than 6) of the exocyclic C—C (1.434 Å) and of the C≡C (1.192 Å) bond lengths are 0.003 Å. Displacement of the carbon atoms in the triple bond bridges from the planes of their benzene rings (maximum 0.103 Å) is significant in view of the small displacements of the ring atoms (mean 0.004, maximum 0.010 Å) from these planes. The molecular conformation deviates significantly from point symmetry $\bar{6} m 2$ and is better represented by symmetry m . Loss of higher symmetry is likely to be due to packing geometry; hence, any „overcrowding effect“ due to (triply bonded) carbons in *ortho*-positions is not yet established.

The observed variations in (aromatic) C—C bond lengths and angles are assigned to differences in hybridisation of the ring carbons carrying hydrogen or carbon.

¹⁾ XV. Mitteil.: H. A. Staab und F. Graf, Chem. Ber. 103, 1107 (1970), vorstehend.

Im Zusammenhang mit Arbeiten von *Staab* et al. über die Synthese und Eigenschaften von makrocyclischen Verbindungen war die Molekularstruktur des 5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecens (**1**; 1:2;5:6;9:10-Tribenzocyclododeka-1.5.9-trien-3.7.11-triin)^{1,2)} von Interesse und eine dreidimensionale



Strukturanalyse zwecks genauer Bestimmung der Bindungsparameter angezeigt. Ferner erschien die Verbindung aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes, ihrer formalen Symmetrie und Stabilität gegenüber ionisierender Strahlung als geeignet zur Bestimmung der Elektronendichte in der chemischen Bindung. Wir berichten hier über die Kristall- und Molekularstruktur; die Ergebnisse der Elektronendichte-Bestimmung erscheinen andernorts³⁾.

Ergebnisse

Die experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel stehen in Tab. 1. Die gemittelten Standardabweichungen der C—C-Bindungen betragen 0.003 Å, die der C—H-Bindungen 0.02 Å; für die C—C—C- und C—C—H-Winkel belaufen sie sich auf 0.19 und 1.2°. Die Streuung in den C—C-Bindungen der Benzolringe liegt für Symmetrie 6 bei 0.013 Å, eine Größe, die eindeutig die Einzelwerte der Standardabweichungen überschreitet.



Bezeichnung der Atome und Winkel in **1**

Ein anderes Mittelungsverfahren, bei dem der Benzolring nur die Symmetrie *m* besitzt, wobei die Spiegelebene durch die Mittelpunkte der Bindungen AF und CD gelegt wird, ergibt bessere Streuwerte. Aus der Mittelwertbildung solcher „chemisch gleichwertigen“ Bindungen AF, (AB, EF), (BC, DE) und CD in den drei Ringen, der sechs exocyclischen Bindungen (AJ, FG) und der Dreifachbindungen GJ¹ erhalten wir die folgenden Streuwerte in den Bindungslängen für diese Gruppen: 0.003, 0.004, 0.003, 0.003, 0.002, 0.002 Å. Die derart gemittelten Bindungslängen und -winkel zeigt Abbild. 1.

²⁾ H. A. *Staab* und F. *Graf*, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 751.

³⁾ H. *Irrgartinger*, L. *Leiserowitz* und G. M. J. *Schmidt*, *J. chem. Soc.* [London], im Druck.

Tab. 1. Experimentell bestimmte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) und ihre Standardabweichungen

Bindungslängen	I	σ	Ring			σ	Mittelwerte	Streuwerte
			II	σ	III			
AB	1.398	2 ₅	1.390	3 ₇	1.396	2 ₄	1.394	0.003 ₅
FE	1.388	2 ₃	1.395	2 ₅	1.395	4 ₁		
BC	1.375	2 ₆	1.380	2 ₈	1.378	4 ₇	1.377	0.003 ₂
ED	1.380	2 ₈	1.371	4 ₀	1.378	2 ₈		
CD	1.370	4 ₁	1.378	2 ₇	1.373	3 ₆	1.374	0.003 ₃
AF	1.410	3 ₀	1.404	2 ₁	1.411	2 ₅	1.408	0.003 ₁
AJ	1.430	1 ₉	1.436	2 ₄	1.435	3 ₆	1.434	0.002 ₁
FG	1.432	2 ₅	1.435	3 ₄	1.433	2 ₃		
GJ'	1.189	2 ₆	1.194	3 ₄	1.193	2 ₄	1.192	0.002 ₂
Bb	0.99	2 ₄	1.00	1 ₇	1.00	1 ₉	1.00	0.01 ₈
Cc	1.00	1 ₉	1.00	2 ₆	0.97	1 ₇		
Dd	1.02	1 ₇	1.01	2 ₁	0.98	2 ₈		
Ee	1.01	2 ₆	0.97	1 ₆	1.03	1 ₈		
Bindungswinkel								
α	118.7	1 ₃	119.5	1 ₆	119.1	2 ₃	119.0	0.2 ₆
ζ	118.9	1 ₆	118.8	2 ₁	118.9	1 ₆		
β	120.9	2 ₄	120.5	1 ₈	120.5	1 ₉	120.8	0.2 ₃
ε	121.2	2 ₄	121.0	1 ₆	120.8	2 ₂		
γ	120.4	1 ₉	120.1	2 ₇	120.5	2 ₁	120.2	0.2 ₀
δ	119.9	1 ₈	120.1	1 ₉	120.1	3 ₂		
η	119.9	1 ₆	120.0	2 ₁	120.3	1 ₅	120.3	0.2 ₈
ι	120.5	1 ₅	120.4	1 ₅	120.7	2 ₂		
Θ	121.4	1 ₈	120.5	1 ₅	120.6	1 ₈	120.7	0.3 ₆
κ	120.5	2 ₂	120.9	1 ₅	120.3	1 ₇		
λ	178.1	1 ₈	179.3	2 ₁	178.7	1 ₅	178.3	0.9 ₈
μ	178.7	2 ₀	178.9	1 ₂	176.3	1 ₉		
ν	116.3	7	118.3	15	119.2	14	118.1	0.9
Φ	118.5	8	118.5	14	117.7	13		
ξ	122.8	7	121.2	15	120.2	14	121.1	0.9
υ	120.3	8	120.5	14	121.4	13		
σ	119.1	13	120.2	8	117.9	15	119.1	1.3
τ	119.1	14	121.1	14	117.1	8		
π	120.6	13	119.7	8	121.6	15	120.7	1.3
ρ	120.9	14	118.7	14	122.8	8		

Die Orientierung der gemittelten Molekülebene im rechtwinkligen LMN -System, bezogen auf a^* , b^* , c^* , und die Atomkoordinaten in diesem System finden sich in Tab. 2; ferner enthält Tab. 3 die Orientierung der LMN -Systeme der einzelnen Benzolringe und ihrer Substituenten und die N -Koordinaten der Ringatome und ihrer Substituenten. (Die N -Koordinaten geben die Abweichungen der Atome von den genannten Ebenen an.)

Tab. 2. Atomkoordinaten (\AA) in einem *LMN*-Achsenystem, das auf alle C-Atome bezogen ist. Der Ursprung und die kovarianten Komponenten des *LMN*-Systems werden angegeben

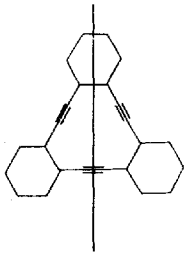
Ursprung		x_1	x_2	x_3				
$x =$	0.26138	L 11.53749	-1.13258	-12.34220				
$y =$	-0.01177	M 8.51332	-5.75740	1.53252				
$z =$	0.48909	N 6.58664	9.42542	-0.54696				
Ring	Atom	l	m	n	l	m	n	
I	A	-1.5812	2.3638	0.0577	b	-3.535	2.958	0.131
	B	-2.6081	3.3124	0.0629	c	-3.087	5.313	-0.021
	C	-2.3283	4.6560	-0.0210	d	-0.819	6.075	-0.234
	D	-1.0323	5.0881	-0.1302	e	0.953	4.483	-0.238
	E	-0.0007	4.1720	-0.1495				
	F	-0.2470	2.8103	-0.0413				
	G	0.8360	1.8741	-0.0294				
II	J	-1.8596	0.9626	0.1324				
	A	2.8333	0.1715	0.0297	b	4.311	1.612	0.074
	B	4.1480	0.6215	0.0455	c	6.138	0.052	0.045
	C	5.1968	-0.2760	0.0359	d	5.729	-2.270	0.028
	D	4.9465	-1.6311	0.0183	e	3.474	-3.042	-0.015
	E	3.6555	-2.0924	0.0050				
	F	2.5762	-1.2086	0.0054				
III	G	1.2264	-1.6951	-0.0257				
	J	1.7435	1.1068	0.0030				
	A	-1.2625	-2.5422	-0.0207	b	-0.807	-4.558	-0.233
	B	-1.5572	-3.9006	-0.1522	c	3.027	-5.283	-0.292
	C	-2.8646	-4.3350	-0.1700	d	-4.834	-3.715	-0.020
	D	-3.8973	-3.4426	-0.0235	e	-4.395	-1.409	0.251
	E	-3.6332	-2.0978	0.1248				
F	-2.3225	-1.6210	0.1143					
G	-2.0652	-0.2123	0.1659					
J	0.0976	-2.0841	-0.0373					

Tab. 3. Schwerpunkte, kovariante Komponenten der *LMN*-Achsenysteme, die auf die Benzolringe und ihre Substituenten (Atome A–J) bezogen sind, und die Atomkoordinaten (\AA) entlang N

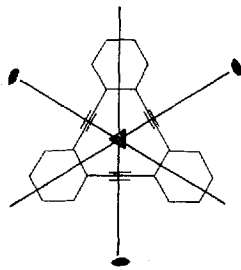
Ring	Schwerpunkt	x_1	x_2	x_3			
I	$x =$	0.522557	L -3.274741	5.166536	-6.136504		
	$y =$	-0.177038	M -13.343639	3.961653	10.762845		
	$z =$	0.853695	N 7.758901	8.993477	-1.215715		
II	$x =$	0.236224	L 8.810908	0.496720	12.296261		
	$y =$	-0.011383	M 11.423280	5.705352	-1.882456		
	$z =$	0.150134	N 6.391800	9.511645	-0.486888		
III	$x =$	0.024398	L -14.451957	4.434670	7.352815		
	$y =$	0.150049	M 1.971502	-2.106026	9.977297		
	$z =$	0.462517	N 6.018665	9.958358	-1.164573		
Atom	Ebene I	Atom	Ebene II	Atom	Ebene III		
	n		n		n		
A	-0.001	A	0.001	A	-0.001		
B	-0.005	B	0.002	B	0.009		
C	0.005	C	-0.002	C	-0.009		
D	0.001	D	0.000	D	0.000		
E	-0.007	E	0.002	E	0.008		
F	0.008	F	-0.003	F	-0.008		
G	0.032	G	-0.018	G	0.103		
J	-0.024	J	-0.032	J	0.018		
b	-0.015	b	0.015	b	0.029		
c	-0.003	c	-0.004	c	-0.031		
d	-0.033	d	0.013	d	0.000		
e	-0.019	e	-0.004	e	0.028		

Tab. 4. Unterschiede in den LMN-Atomkoordinaten (Å) des beobachteten (Tab. 2) und symmetrisierten ($\bar{6}m2$) **1**. Die Achse verläuft parallel zu N

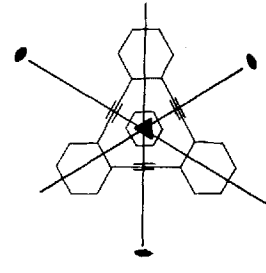
Ring	Atom	Δl	Δm	Δn	
I	A	0.013	0.001	0.057	
	B	0.005	-0.018	0.063	
	C	-0.014	0.013	-0.021	
	D	-0.018	0.005	-0.130	
	E	-0.007	0.026	-0.150	
	F	0.005	0.017	-0.042	
	G	0.014	0.022	-0.029	
	J	0.015	-0.004	0.133	
	II	A	0.001	0.006	0.029
		B	0.005	-0.011	0.045
C		-0.002	-0.018	0.038	
D		-0.011	-0.007	0.017	
E		-0.016	-0.002	0.006	
F		-0.007	0.004	0.005	
G		-0.010	0.012	-0.025	
J		0.008	0.012	0.003	
III		A	-0.002	0.004	-0.021
		B	0.008	-0.003	-0.153
	C	0.016	0.018	0.171	
	D	0.009	0.013	-0.024	
	E	0.001	-0.007	0.127	
	F	-0.004	0.001	0.113	
	G	-0.002	0.003	0.167	
	J	-0.006	0.009	-0.037	



[C 444/69.2] (a)



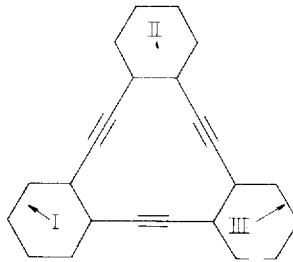
(b)



(c)

Abbild. 2. Einige mögliche Punktgruppen von **1**
(a): m ; (b): 3_2 ; (c): $\bar{6}m2$

Es stellt sich nun die Frage, ob die niedrige Symmetrie des Moleküls im Kristall einem Zustand geringerer Energie als der ebenen Anordnung entspricht oder ob Gittereffekte die Abweichungen von der Planarität bewirken. Die intramolekularen 1...4-Abstände $G_1 \dots J_1$ etc. von 2.85, 2.85 und 2.87 Å und die Entfernungen der C≡C-Mittelpunkte untereinander von 3.44, 3.47 und 3.44 Å erlauben keinen Schluß über einen Vorzug gegenüber der ebenen Anordnung des Moleküls ($\bar{6}m2$), in der die zuletzt erwähnten Abstände 3.44 Å betragen würden. Die beobachtete Konformation wird daher vermutlich durch Packungseffekte (s. unten) hervorgerufen. Die 1...4-Abstände und die Entfernung der Mittelpunkte der C≡C-Bindungen schließen *trans*-annulare Wechselwirkung der Dreifachbindungen aus.



[C 444/69.9]

Abbild. 3. Die relative Orientierung der Benzolringe wird gezeigt durch die Richtung und Größe ihrer auf die beste Ebene des Moleküls projizierten Senkrechtchen

Die Mittelpunkte der Dreifachbindungen G_1J_2 und G_2J_3 , beide am Ring II, liegen -0.013 und -0.031 Å unterhalb der mittleren Molekülebene, das Zentrum von G_3J_1 $+0.150$ Å über dieser Ebene. In dieser Konformation verlaufen die Bindungen A_1J_1 , J_1G_3 und G_3F_3 nicht linear. Die Dreifachbindung J_1G_3 und die daran anschließenden C-C-Bindungen nehmen eine „cis“-Konfiguration ein, wobei die aus diesen Bindungen gebildete Ebene etwa senkrecht auf der gemittelten Molekülebene steht: sie sind also bogenförmig über diese Ebene gespannt. Die anderen beiden Dreifachbindungssysteme weichen weniger stark von einer Geraden ab und zeigen „trans“-Konformation. Geringe Abweichungen von der geraden Anordnung der C-C≡C-C-Systeme auch beim freien Molekül folgen aus der schwachen C≡C-Bande bei $2208/\text{cm}$ im IR-Spektrum¹⁾.

Bindungslängen und -winkel

Da eine Analyse der Schwingungen des Moleküls als starrer Körper keine befriedigende Übereinstimmung der berechneten und beobachteten thermischen Parameter ergab, konnten Librationskorrekturen der Bindungslängen nicht durchgeführt werden.

Wenn wir die Bindungslängen innerhalb eines Benzolringes nach der Symmetrie m mitteln, wobei die Spiegelebene senkrecht zum Benzolkern durch die Mittelpunkte der Bindungen AF und CD verläuft und dazu die chemisch gleichwertigen Bindungen der beiden anderen Ringe zur Mittelung mit heranziehen, so erhalten wir als längste Bindung AF (1.408 Å); die beiden benachbarten Bindungen AB und EF haben eine Länge von 1.393 Å, während die verbleibenden Bindungen (BC, ED) und CD mit 1.376 und 1.373 Å etwa gleichlang sind.

Die Unterschiede in den Längen können wie beim Hexa-*m*-phenylen und Penta-*m*-phenylen⁶⁾ mit Hilfe des „Substituenteneffekts“ erklärt werden, der eine verschiedene Hybridisierung an den Atomen (A, F), (B, E) und (C, D) bedingt. Die Bindung AF verläuft zwischen Kohlenstoffatomen, die mit drei C-Atomen substituiert sind, und ist daher auch länger als (AB, EF), wo nur (A, F) symmetrisch substituiert sind, während (E, B) je zwei C- und ein H-Atom tragen. Die Bindungen (BC, ED) und CD zwischen mit Wasserstoff substituierten Kohlenstoffatomen sind die kürzesten. Die endocyclischen Bindungswinkel gehorchen der gleichen Regel und spiegeln den Hybridisierungszustand der Ringatome wider. Die Winkel (BAF, AFE) an C-substituierten Kohlenstoffatomen sind eindeutig kleiner als die anderen.

⁶⁾ H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **103**, 1132 (1970), nachstehend.

Die Länge der exocyclischen Bindungen (1.434 Å) stimmt mit vergleichbaren Werten aus der Literatur überein: Tolan⁷⁾, 1.40 Å und Diphenyldiacetylen⁸⁾ 1.44 Å. Die C≡C-Bindungslänge in **1** (1.191 Å) ist kurz im Vergleich zu dem spektroskopisch ermittelten Wert von 1.202 Å⁹⁾ und einem neueren aus der Röntgenstrukturanalyse von 1.8-Bisdehydro-[14]annulen gewonnenen Betrag von 1.208 Å¹⁰⁾. Eine Erklärungsmöglichkeit dafür werden wir bei der Diskussion der thermischen Parameter bringen³⁾. Es wurde bereits erwähnt, daß das Bindungssystem $A_1J_1G_3F_3$ nicht linear verläuft. Die mittleren C—H-Bindungslängen betragen 0.98 ± 0.05 Å und entsprechen somit den üblichen „kurzen“ röntgenographischen Werten.

Da die Längen der exocyclischen sp^2 - sp - und der sp - sp -Bindungen den Standardwerten dieser Bindungstypen⁹⁾ entsprechen und die Unterschiede der endocyclischen Bindungen auf den „Substituenteneffekt“ zurückgeführt werden können, ist eine durchgehende Konjugation im makrocyclischen System aus den kristallographischen Daten nicht nachweisbar.

Packungsanordnung der Moleküle im Kristall

Die Packung von **1** in der Projektion entlang N, der Senkrechten auf die gemittelte Molekülebene, ist aus Abbild. 4 ersichtlich. Kurze intermolekulare Abstände stehen in Tab. 5. Die Struktur gehört nicht zum Packungstyp von „flachen Scheiben“, da sich zwischen aufeinanderfolgenden Molekülen entlang N nur zwei Paare von C-Atomen des Ringes III überlappen. Das charakteristische Merkmal der Packungsanordnung ist wohl darin zu sehen, daß Wasserstoffatome von Molekülen, die zum Referenzmolekül A_{000} durch zweizählige Schraubenachsen (\bar{B} ; Nomenklatur s. Tab. 5) in Beziehung stehen, über dem Zentrum von Benzolringen und über dem zentralen Bereich des Gesamtmoleküls liegen. H (b_{11}) von Molekül $B_{0\bar{1}0}$ hat nahen Kontakt zu Ring I (A_{000}) und H (e_{11}) von B_{000} (in Abbild. 4 nicht gezeichnet, siehe Tab. 5) zu Ring III (A_{000}). Die Wasserstoffatome fügen sich, bildlich gesprochen, in die Mulde der π -Elektronenwolke im zentralen Bereich eines Benzolrings ein. In ähnlicher Weise liegt H (d_1) von \bar{B}_{101} über der Mitte des Gesamtmoleküls. Bei der Betrachtung der kürzesten C...C-Abstände (Tab. 5) fallen besonders die Kontakte von Ring I des Bezugsmoleküls A_{000} zu Ring II von Molekül \bar{A}_{101} und die von Ring III (A_{000}) zu III (\bar{A}_{001}) auf. Beide Nachbarmoleküle nähern sich von der gleichen Seite dem Referenzmolekül A_{000} . Wir nehmen daher an, daß die Ringe I und III aus diesem Grunde um die Achsen $A_{III}F_{II}$ und $A_{II}F_I$ im entgegengesetzten Sinn verdreht werden. Andererseits hat Ring II von A_{000} nach entgegengesetzten Seiten nahe Kontakte zu Ring I von \bar{A}_{101} und zu Ring II von \bar{A}_{000} und wird so von zwei Seiten fixiert. Man darf daher wohl mit Recht die beobachtete Verdrehung der Ringe I und III von der ebenen Anordnung Packungseffekten zuschreiben.

⁷⁾ J. M. Robertson und I. Woodward, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. **164**, 436 (1938).

⁸⁾ E. H. Wiebenga, Z. Kristallogr. **102**, 193 (1940).

⁹⁾ L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956—1959, The Chemical Society, London 1965.

¹⁰⁾ N. A. Bailey und R. Mason, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **290**, 94 (1966).

Tab. 5. Intermolekulare Abstände (Å). Als Grenzradien wurden für C 1.85 und für H 1.40 Å festgesetzt

$A_{000}^{*})$	$B_{0\bar{1}\bar{1}}$		A_{000}	B_{000}	
E_I	c_I	3.18	B_{III}	e_{II}	3.12
	$\bar{B}_{0\bar{1}\bar{0}}$		C_{III}	e_{II}	2.78
			D_{III}	e_{II}	2.81
			E_{III}	e_{II}	3.19
A_{II}	c_{III}	2.88		\bar{A}_{001}	
B_{II}	c_{III}	3.20			
F_{II}	c_{III}	3.14			
J_{II}	c_{III}	3.24	A_{III}	D_{III}	3.69
	$B_{0\bar{1}\bar{0}}$		A_{III}	E_{III}	3.63
			B_{III}	E_{III}	3.70
A_I	b_{II}	3.08	C_{III}	F_{III}	3.66
B_I	b_{II}	2.94	C_{III}	G_{III}	3.52
C_I	e_I	3.00	D_{III}	E_{III}	3.68
C_I	b_{II}	2.83	D_{III}	F_{III}	3.37
D_I	b_{II}	2.84	D_{III}	G_{III}	3.51
E_I	b_{II}	2.95	E_{III}	E_{III}	3.63
F_I	b_{II}	3.09	E_{III}	F_{III}	3.59
C_I	e_I	2.19		$\bar{B}_{1\bar{1}\bar{1}}$	
	$A_{00\bar{1}}$		D_I	G_{II}	3.69
d_{II}	e_{III}	2.44	D_I	J_{III}	3.68
	B_{001}			\bar{A}_{101}	
E_{II}	C_{III}	3.70	E_I	C_{II}	3.47
E_{II}	D_{III}	3.60	F_I	B_{II}	3.63
B_{III}	d_{III}	2.48	F_I	C_{II}	3.66
	\bar{A}_{000}		G_I	B_{II}	3.65
				\bar{B}_{101}	
C_{II}	b_{III}	3.23			
D_{II}	J_{III}	3.70	G_{II}	d_I	2.78
D_{II}	d_{III}	3.10	A_{III}	d_I	3.18
E_{II}	E_{II}	3.54	G_{III}	d_I	2.97
E_{II}	G_{II}	3.70	G_{III}	e_I	3.22
E_{II}	e_{II}	3.05	J_{III}	d_I	2.68
F_{II}	e_{II}	3.25		\bar{A}_{102}	
G_{II}	e_{II}	3.25			
B_{III}	d_{II}	3.16	B_I	B_I	3.48
J_{III}	d_{II}	3.19	B_I	b_I	2.90
			b_I	b_I	2.58

*) Koordinaten äquivalenter Lagen

 $x\ y\ z$ $-x\ -y\ -z$ $-x\ 1/2 + y\ 1/2 + z$ $x\ 1/2 - y\ 1/2 + z$

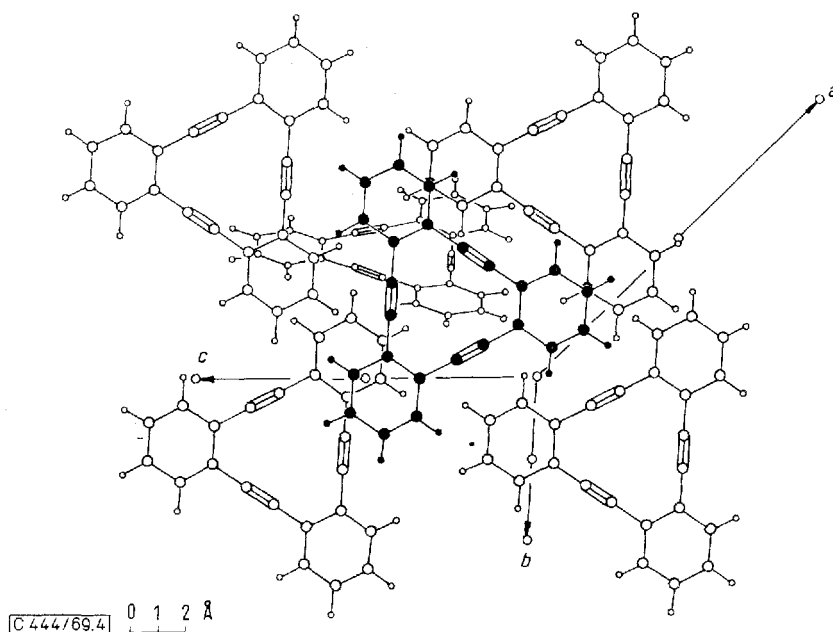
Symbol

A

 \bar{A} \bar{B}

B

 A_{pqr} bezeichnet die Koordinaten $p+x$, $q+y$, $r+z$, bezogen auf die Achsen a , b , c .



Abbild. 4. Packungsanordnung der Moleküle, betrachtet entlang der Senkrechten auf die mittlere Molekelebene

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. A. Staab für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe sehr dankbar.

Beschreibung der Versuche

Aus sich langsam abkühlenden Cyclohexanlösungen wurden Kristalle von 1 als gelbe monokline Rhomben gezüchtet. Die Gitterkonstanten (Tab. 6) ergaben sich nach der Methode der kleinsten Quadrate aus 59 Reflexen hoher Ordnung ($2\theta > 46^\circ$), die auf dem Siemens-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen wurden. Ein Kristall, dessen äußere Abmessungen in Tab. 7 aufgeführt sind, war entlang [010] auf dem Diffraktometer justiert.

Tab. 6. Kristallographische Konstanten von 1
 $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$; Mol.-Gew. 300.1; Schmp. 214.5–216°

$a = 15.779 \text{ \AA}$	$\sigma(a) = 0.003 \text{ \AA}$
$b = 11.103$	$\sigma(b) = 0.002$
$c = 12.449$	$\sigma(c) = 0.003$
$\beta = 132.60^\circ$	$\sigma(\beta) = 0.02^\circ$

Auslöschungen: $h0l$ für l ungerade, $0k0$ für k ungerade, Raumgruppe: $P2_1/c$.

$V = 1608.0 \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber.}} = 1.24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für $z = 4$, $F(000) = 624$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.76 \text{ cm}^{-1}$.

Tab. 7. Kristallabmessungen (mm).

Die Werte geben die Abstände der Flächen vom Schnittpunkt der mit einem Stern markierten Flächen an. Der Absorptionsfaktor A wurde mit einem Gaußschen Gitter, das 216 Punkte enthielt, berechnet

$(h \ k \ l)$	Abstand	$(h \ k \ l)$	Abstand
1 0 0	0.31	$\bar{1} \ \bar{1} \ 1$	0.03
$\bar{1} \ 0 \ 0^*$	0	0 1 1	0.39
0 $\bar{2} \ 0^*$	0	0 $\bar{1} \ \bar{1}^*$	0
0 2 0	0.43	0 $\bar{1} \ 1$	0.19
$\bar{1} \ 1 \ 1$	0.34	2 $\bar{1} \ \bar{1}$	0.15
1 $\bar{1} \ \bar{1}$	0.03	2 1 $\bar{1}$	0.39
1 1 $\bar{1}$	0.35	$\bar{2} \ \bar{1} \ 1$	0.02

Die Intensitäten der beiden Quadranten (hkl) und $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ wurden in einem Bereich von $\sin \Theta/\lambda \leq 0.66$ mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen und nach der Korrektur gemittelt. Die Meßzeit betrug 0.24 Sek./ 0.02° in 2Θ . Die beiden Filter des Differenzfilterverfahrens bestanden aus ZrO_2 - und Y_2O_3 -Pulver, eingebettet in Epoxidkunstharz; ihre Dicke wurde auf gleiche Transmission auf beiden Seiten des Strahlen-, „Fensters“ einjustiert. Im Diskriminator für die Impulshöhe war die Kanalbreite so eingestellt, daß 95% der $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gezählt wurden. Mit der moving crystal-moving counter-Methode führten wir je Reflex eine Intensitäts- und eine Untergrundmessung pro Filter aus. Die Reflexe wurden jeweils zwischen den 2Θ -Werten vermessen, die den Wellenlängen der Absorptionskanten von Zr und Y entsprechen. Um die Reflexbreite zu berücksichtigen, wurde der Meßbereich nach beiden Seiten um 0.3° in 2Θ erweitert. Durch Versetzen des ω -Kreises um 0.6° , einen Winkel, der außerhalb der ω -Breite der Reflexe lag, wurde der Untergrund bestimmt. Fünf mittelstarke Reflexe niedriger Ordnung, die jeweils vor einem Satz von 50 Reflexen vermessen wurden, dienten als Eichreflexe. Der hieraus resultierende Skalenfaktor, mit dem die zugehörigen Intensitäten multipliziert wurden, schwankte über die Meßperiode eines Kristalls nicht stärker als 3%. Das Gewicht w , das den einzelnen Reflexen zugeteilt wurde, berechnete sich aus folgenden Gleichungen¹¹⁾:

$$w = 1/\sigma^2 (I-B)$$

$$\sigma^2 (I-B) = (I_{\text{Zr}} + I_{\text{Y}} + B_{\text{Zr}} + B_{\text{Y}}) + c^2 (I-B)^2$$

Dabei sind σ die Standardabweichung, I_{Zr} , B_{Zr} , I_{Y} und B_{Y} die jeweiligen Intensitäts- und Untergrundwerte mit dem Zirkon- und Yttriumfilter. I ist die Netto-Intensität ($I_{\text{Zr}} - I_{\text{Y}}$) und B der Netto-Untergrund ($B_{\text{Zr}} - B_{\text{Y}}$). Den Fehler in der Zählstatistik enthält das erste Glied der zweiten Gleichung, der zweite Produktterm erlaubt es, den Fehler abzuschätzen, der durch die schrittweise Vermessung der Intensitäten entsteht. Diese Fehlermöglichkeit geht in die Gleichung über die Größe c ein, die wir auf 0.03 geschätzt haben. Ein Reflex wurde als nicht beobachtet angesehen, wenn er der Bedingung $(I-B) < 2\sigma(I-B)$ genügte, und erhielt dann den Grenzwert $I_t = 2\sigma(I-B)$.

Extinktionskorrekturen wurden durch Nachmessen der starken Reflexe an einem kleinen (1/70 Volumen des Hauptkristalls) in flüssiger Luft abgeschreckten Kristall vorgenommen. Absorptionskorrekturen wurden nach dem Verfahren von *Coppens* et al.¹²⁾ ausgeführt. Mögliche Doppelreflex-Effekte wurden nicht berücksichtigt.

¹¹⁾ *S. E. Filippakis, L. Leiserowitz* und *G. M. J. Schmidt*, J. chem. Soc. [London] **B** 1967, 290.

¹²⁾ *Ph. Coppens, L. Leiserowitz* und *D. Rabinovich*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 1035 (1965).

Tab. 8. Atomkoordinaten (Å) und ihre Standardabweichungen bezogen auf die Achsen *a*, *b*, *c*

Ring	Atom	<i>x</i>	σ	<i>y</i>	σ	<i>z</i>	σ
I	A	0.42506	13	-0.10323	13	0.77860	16
	B	0.48718	15	-0.13770	15	0.92304	17
	C	0.58323	15	-0.20944	16	0.99673	18
	D	0.61886	15	-0.24989	17	0.92875	18
	E	0.55851	14	-0.21805	16	0.78583	18
	F	0.46249	12	-0.14391	14	0.70922	15
	G	0.40245	13	-0.10923	14	0.56217	17
	J	0.32443	14	-0.02952	14	0.70032	17
II	A	0.29516	12	-0.04354	12	0.29401	15
	B	0.33790	15	-0.07542	16	0.23038	18
	C	0.27947	16	-0.04388	16	0.08789	18
	D	0.17819	15	0.02036	16	0.00759	18
	E	0.13491	14	0.05276	15	0.06876	17
	F	0.19171	12	0.02142	13	0.21219	15
	G	0.14536	12	0.05418	13	0.27521	15
	J	0.35441	12	-0.07925	14	0.44098	17
III	A	0.06637	13	0.11699	13	0.39727	17
	B	-0.04062	14	0.17308	14	0.31598	20
	C	-0.08227	17	0.20402	15	0.38013	25
	D	-0.01789	17	0.18304	16	0.52592	24
	E	0.08866	16	0.12914	15	0.60907	21
	F	0.13214	13	0.09402	13	0.54674	17
	G	0.23891	14	0.02981	14	0.63160	17
	J	0.10856	12	0.08183	14	0.32973	15
I	b	0.4579	12	-0.1075	13	0.9680	16
	c	0.6258	13	-0.2331	15	1.1002	17
	d	0.6876	14	-0.3059	14	0.9808	17
	e	0.5838	13	-0.2481	16	0.7350	16
	II	b	0.4125	14	-0.1210	14	0.2911
c		0.3104	13	-0.0672	14	0.0427	16
d		0.1376	14	0.0437	13	-0.0959	18
e		0.0635	13	0.0972	13	0.0126	16
III		b	-0.0869	13	0.1907	14	0.2103
	c	-0.1580	14	0.2404	16	0.3191	16
	d	-0.0441	14	0.2047	14	0.5754	18
	e	0.1392	13	0.1136	14	0.7195	18

Da der (230)-Reflex sehr stark war, konnte man annehmen, daß die Molekulebene nahe (230) lag; diese Voraussetzung vereinfachte den erfolgreichen Einsatz des SEARCH-Programms¹³⁾ zur Lösung der Struktur. Die Verfeinerung begann mit isotropen Temperaturparametern in einem Voll-Matrix-Programm; die anschließende Verbesserung mit anisotropen Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome erforderte eine Block-Matrix-Methode, wobei ein Benzolring zusammen mit einer Acetylengruppe einen Block bildete; der Skalenfaktor wurde dem ersten Block zugefügt. Nachdem der Zuverlässigkeitsfaktor $R = \frac{\sum |kF_o - |F_c||}{\sum kF_o}$

¹³⁾ D. Rabinovich und G. M. J. Schmidt, Nature [London] **211**, 1391 (1966).

den Wert von 0.069 (F_l nicht eingeschlossen) erreicht hatte und die Verschiebungen aller Parameter weniger als ein Fünftel der entsprechenden Standardabweichungen betragen, wurde der Verfeinerungsvorgang abgebrochen. Im Anschluß daran wurden 150 starke Reflexe im Bereich $0.66 < \sin \Theta/\lambda < 0.81$ hinzugefügt und die Verbesserung weitergeführt. Der Einschluß dieser 150 Reflexe außerhalb des $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Bereiches rief keine Änderung der Koordinaten und nur unbedeutende Schwankungen bei den thermischen Parametern hervor. (An dieser Stelle sollte erwähnt werden, daß aufgrund der konstruktionsbedingten Beschränkung des 2Θ -Bereiches auf 145° weitere 500 Reflexe aus der Cu-Sphäre verloren gegangen wären, wenn nicht mit Mo-Strahlung gearbeitet worden wäre.) In zwei abschließenden Verfeinerungszyklen ergab das Voll-Matrix-Verfahren keine weiteren Verschiebungen der Atomkoordinaten und nur unbedeutende Änderungen der thermischen Parameter. Die Verschiebungen aller Parameter beliefen sich im letzten Zyklus auf weniger als 1% der entsprechenden Standardabweichungen. Der R -Faktor zeigte einen Wert von 0.060 (nicht beobachtete Reflexe ausgeschlossen) und 0.068 (einschließlich nicht beobachteter Reflexe). Die Koordinaten der Atome und deren Temperaturparameter für den letzten Zyklus sowie die Standardabweichungen stehen in Tab. 8 und 9. Die Gesamtzahl der kF_o betrug 4050, darunter 1484 nicht beobachtet; von letzteren wurden 378 F_c , für die $|F_c| \geq kF_o$ galt, in den letzten Zyklus miteinbezogen. Die sechs stärksten Reflexe (220, 230, 131, 221, 322, 102), für die $F_c > kF_o > 100$ galt, erhielten das Gewicht Null; elf schwache Reflexe ($3 < kF_o < 4$; $F_c < 1$) wurden ebenfalls für die Verfeinerung nicht verwendet, nachdem die Nachmessung kF_o nicht verbesserte. Folgende Atomformfaktoren wurden verwendet: $f_c^{14)}$; $f_H^{15)}$. Eine Liste der kF_o und F_c kann vom Heidelberger Laboratorium (H. Irngartinger) angefordert werden.

Tab. 9. Thermische Parameter ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) und ihre Standardabweichungen bezogen auf die Achsen a, b, c

Ring	Atom	u^{11}	σ	u^{22}	σ	u^{33}	σ	u^{12}	σ	u^{23}	σ	u^{13}	σ	Atom	U^2	σ	
I	A	437	9	441	9	394	9	-11	7	5	7	261	8	b	208	42	
	B	628	11	582	11	474	10	-2	9	-1	8	398	10	c	329	47	
	C	567	11	680	12	388	10	49	9	114	9	284	10	d	367	50	
	D	542	11	718	12	523	11	157	10	167	10	346	10	e	393	50	
	E	533	10	738	13	471	10	147	9	123	9	350	10				
	F	420	9	493	10	383	9	9	7	33	7	259	8				
	G	476	10	556	10	439	10	84	8	49	8	309	8				
	J	505	10	487	10	450	9	-21	8	-14	8	338	8				
	II	A	402	9	435	9	356	8	-33	7	-10	7	242	8	b	307	47
		B	500	10	628	11	475	10	54	9	38	9	341	9	c	340	48
C		638	12	771	13	514	11	29	10	9	9	442	10	d	331	47	
D		598	12	712	12	395	10	23	10	55	9	322	9	e	162	41	
E		449	10	559	11	393	9	35	8	40	8	245	9				
F		381	8	436	9	353	8	-56	7	-36	7	224	7				
G		371	8	500	10	348	8	7	7	0	7	204	8				
J		420	9	513	9	426	9	53	7	31	8	280	8				
III		A	421	9	378	9	549	10	-18	7	-32	8	339	8	b	328	50
		B	481	10	454	10	649	12	20	8	4	9	370	10	c	321	49
	C	582	12	425	10	955	16	63	9	-9	10	562	13	d	397	52	
	D	753	13	500	11	944	16	-10	10	-79	10	698	13	e	288	56	
	E	674	12	477	16	695	12	-26	9	-64	9	535	11				
	F	486	10	399	9	529	10	-28	7	-39	8	378	9				
	G	512	10	476	10	478	9	-32	8	-34	8	363	9				
	J	394	9	501	9	421	9	18	7	1	7	247	8				

¹⁴⁾ J. Berghuis, I. J. M. Haanappel, M. Potters, B. O. Loopstra, C. H. MacGillavry und A. L. Veenendal, Acta crystallogr. [Copenhagen] 8, 478 (1955).

¹⁵⁾ R. McWeeny, Acta crystallogr. [Copenhagen] 4, 513 (1951).