

Axel E. Jungk und Gerhard M. J. Schmidt †

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, VIII<sup>1)</sup>

## Die Kristall- und Molekularstruktur von 1.8-Bis-phenyl-äthynyl-naphthalin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg und dem Department of Chemistry, The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

(Eingegangen am 22. Juni 1971)

Die Struktur von 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin wurde auf Grund von 4354 (einschließlich 1926 „unbeobachteten“) Reflexen (AED,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Ross-Filtermethode,  $\sin\theta/\lambda \leq 0.65 \text{ \AA}^{-1}$  und 285 zusätzliche Reflexe  $0.65 \leq \sin\theta/\lambda \leq 0.86 \text{ \AA}^{-1}$ ) mittels des SEARCH-Verfahrens gelöst und im Block-Matrix-Verfahren auf  $R = 0.060$  (0.066 einschließlich aller Reflexe) verfeinert. Eine Rigid Body Motion (R.B.M.)-Analyse führte zu nichtsignifikanten Veränderungen der Bindungsparameter. Die Streubreite chemisch äquivalenter Bindungen beträgt  $0.003 \text{ \AA}$ . — Die sterische Wechselwirkung der *peri*-Substituenten führt zu einer Aufspreizung der 11–1–9- und 19–8–9-Winkel auf  $123.6 \pm 0.1^\circ$  und des Winkels 1–9–8 zu  $125.1^\circ$ ; der Abstand der 1.8-Substituenten beträgt  $2.86 \text{ \AA}$ . Die nichtlinearen Acetylenbindungen von  $1.191 \text{ \AA}$  zeigen eine *trans*artige Konfiguration.

### Intramolecular Interactions of Triple Bonds, VIII<sup>1)</sup>

#### The Crystal and Molecular Structure of 1.8-Bis(phenylethynyl)naphthalene

The structure of 1.8-Bis(phenylethynyl)naphthalene was solved from 4354 (incl. 1926 „unobserved“) reflections (AED diffractometer,  $\text{MoK}\alpha$ , balanced filters,  $\sin\theta/\lambda \leq 0.65 \text{ \AA}^{-1}$  and additional 285 reflections with  $0.65 \leq \sin\theta/\lambda \leq 0.86 \text{ \AA}^{-1}$ ) by the SEARCH method and refined with a block matrix procedure to  $R = 0.060$  (0.066 incl. all reflections). The analysis of the thermal vibration parameters did not lead to significant changes in bond parameters. „Bond scatter“ of equivalent bonds is  $0.003 \text{ \AA}$ . The overcrowding by the *peri*-substituents splayes the 11–1–9 and 19–8–9 angles to  $123.6 \pm 0.1^\circ$  and the 1–9–8 angle to  $125.1^\circ$ . The distance between the 1.8-substituents reaches  $2.86 \text{ \AA}$ . The nonlinear triple bonds display a *trans*-configuration.

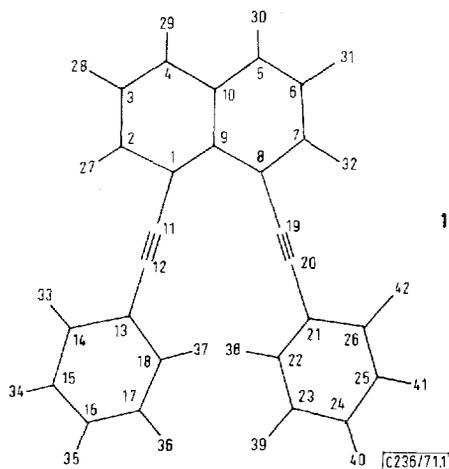
### Einleitung

Am 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin (1) lassen sich wesentliche intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Dreifachbindungen an der Reaktivität, nicht jedoch an den UV-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erkennen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: A. Nissen und H. A. Staab, Chem. Ber. 104, 1191 (1971).

<sup>2)</sup> H. A. Staab und J. Ipaktschi, Chem. Ber. 104, 1170 (1971); dort weitere Literaturangaben.

Der normale Abstand der *peri*-Kohlenstoffe des Naphthalins von 2.44 Å und die vermutlich parallele Anordnung der von C1 und C8 ausgehenden Bindungen machten andererseits beträchtlichen sterischen Zwang im Molekül wahrscheinlich, der ähnlich wie im 3-Brom-1.8-dimethyl-naphthalin<sup>3)</sup> durch Konformationsänderungen im Naphthalinskelett kompensiert werden könnte.



Abbild. 1. 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin (I): Numerierung der Atome bei der Struktur-analyse

Um dieses Konformationsproblem zu klären und um genaue Bindungsparameter zu erhalten, wurde die Röntgenstrukturanalyse von **1** in Angriff genommen.

### Experimentelles

Kristalle von **1** wurden aus Ligroin (60–70°) als dicke Platten mit der Hauptachse längs [001] gezüchtet. Zelldimensionen wurden durch ein Kleinst-Quadrate-Verfahren aus 29 unabhängigen Diffraktometer-vermessenen Reflexen mit  $2\Theta_{\text{MoK}\alpha} \geq 46^\circ$  bestimmt. Die Zellparameter erscheinen in Tab. 1; die Abmessungen des zu Intensitätsmessungen verwendeten Kristalls sind in Tab. 2 angegeben.

Die Intensitäten von **1** wurden mittels eines Lochstreifen-gesteuerten Diffraktometers mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Ross-Filtermethode,  $2\Theta - \Theta$  Scan<sup>4)</sup>) mit einem Schrittintervall von  $0.02^\circ$  in  $2\Theta$  und einer Meßzeit/Schritt von 0.24 Sek. vermessen. Die in einem Intervall von 50 Reflexen vermessen 5 Monitorreflexe zeigten während der Meßzeit keinen signifikanten Intensitätsabfall; daraus schließen wir auf die Röntgenstabilität von **1** im festen Zustand. Es wurden die  $\pm hkl$ - und  $\pm h\bar{k}l$ -Reflexe vermessen; nach unserer Standardabsorptionskorrektur<sup>5)</sup> wurden die Intensitäten wie üblich<sup>6)</sup>

<sup>3)</sup> M. B. Jameson und B. R. Penfold, J. chem. Soc. [London] **1965**, 528.

<sup>4)</sup> H. Irngartinger, Dissertation, Univ. Heidelberg **1969**.

<sup>5)</sup> P. Coppens, L. Leiserowitz und D. Rabinovich, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 1035 (1965).

<sup>6)</sup> D. Rabinovich und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2030.

zu Strukturfaktoren reduziert und gemittelt. Die Übereinstimmung symmetriegleicher Reflexe betrug 3.4%. Die Berücksichtigung unbeobachteter Reflexe und die Erteilung von Gewichten sind anderweitig beschrieben<sup>4)</sup>. Durch Nachmessen der starken Reflexe an einem kleinen Kristall (1/100 Volumen des Hauptkristalls) konnten Extinktionseffekte reduziert werden. Insgesamt wurden 4354 (inklusive 1926 unbeobachteter) unabhängige Strukturfaktoren bestimmt. Für 285 (einschließlich 58 unbeobachteter) Reflexe galt  $0.65 \leq \sin\Theta/\lambda \leq 0.86$ .

Tab. 1. Zellparameter von 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin (**1**), C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>, Mol.-Gew. 328.3; Schmp. 99–100°;  $\mu = 0.75 \text{ cm}^{-1}$

$a = 15.052 \text{ \AA}$	$\sigma(a) = 0.001 \text{ \AA}$
$b = 11.816$	$\sigma(b) = 0.001$
$c = 10.025$	$\sigma(c) = 0.001$
$\beta = 91.70^\circ$	$\sigma(\beta) = 0.01^\circ$

Systematische Auslöschungen:  $h0l$  für  $h \neq l$  ungerade und  $0k0$  für  $k$  ungerade. Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/n.  $V = 1782.27 \text{ \AA}^3$ .  $D_c$  ( $n = 4$ ) = 1.22 g/cm<sup>3</sup>.  $F(000) = 688$ .

Tab. 2. Kristallabmessungen von **1**

Miller-Indices der Kristallflächen	Abstand vom Ursprung (cm)
–1 0 1	.024
–1 –1 0	.015
–1 1 0	.009
1 1 0	.017
1 –1 0	.010
1 1 –1	.017
–1 –1 1	.024
–1 1 1	.022
1 –1 –1	.019
0 0 1	.031
0 0 –1	.031

Die Struktur von **1** wurde mittels des SEARCH-Verfahrens<sup>7)</sup> durch Eingabe eines Molekülmodells mit *mm*-Symmetrie gelöst. Die schrittweise Verfeinerung des Maßstabsfaktors  $k$ , der Orts- und Temperaturparameter aller Atome (C anisotrop, H isotrop) wurde in vier Blöcken vorgenommen (Block 1,  $k$ ; Block 2, C1–C10, H27 bis H32; Block 3, C11–C18, H33–H37; Block 4, C19–C26, H38–H42). Im letzten Verfeinerungszyklus wurden 8 starke und 31 schwache Reflexe ( $F_0 \sim 4$ ) nullgewichtet. Ein Effekt auf die Parameter wurde nicht beobachtet. Die Übereinstimmung ausschließlich der unbeobachteten Reflexe beträgt  $R (= \sum |kF_0 - |F_c|| / \sum kF_0) = 0.060$  und einschließlich aller Reflexe  $R = 0.066$ . Die gewichtete Übereinstimmung ist

$$r (= \sum w(k^2 F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w k^4 F_0^4) = 0.0056.$$

Die Standardabweichungen ( $\sigma$ ) aller Parameter wurden bestimmt aus

$$\sigma(U_i) = A_{ii}^{-1} \sum w(k^2 F_0^2 - F_c^2)^2 / (n-s);$$

<sup>7)</sup> D. Rabinovich und G. M. J. Schmidt, Nature [London] **211**, 1391 (1966).

dabei ist  $n$  (2694) die Anzahl der Reflexe im letzten Verfeinerungszyklus,  $s$  (299) die Anzahl der verfeinerten Parameter und  $A_{ii}^{-1}$  das Diagonalelement, das dem Parameter  $U_i$  im Inversen der Normalgleichungsmatrix entspricht. Folgende Streufaktorkurven wurden benutzt:  $f_C$ <sup>8)</sup>,  $f_H$ <sup>9)</sup>. Eine Liste der berechneten und beobachteten Struktur-faktoren steht auf Anfrage beim Heidelberger Labor zur Verfügung.

## Ergebnisse und Diskussion

### Schwingungsanalyse

Gemäß der von *Hirshfeld* und *Rabinovich*<sup>10)</sup> modifizierten Methode *Cruickshanks*<sup>11)</sup> wurde eine Rigid Body Motion-Analyse des Moleküls durchgeführt. Die leicht modifizierten Ortsparameter der Atome und die Atomkoordinaten und ihre Standardabweichungen aus dem letzten Verfeinerungszyklus erscheinen in Tab. 3. In den Tab. 4a, b sind die Temperaturparameter  $V_{ij}$  der Atome mit ihren Standardabweichungen aus dem letzten Verfeinerungszyklus und die in der R.B.M.-Analyse berechneten Temperaturfaktoren bezogen auf die drei Hauptträgheitsachsen des Moleküls, **L**, **M**, **N**, die in Tab. 5 definiert werden. Tab. 6 zeigt die kontravarianten Komponenten des Translationstensors  $T^{ij}$  und die kovarianten Komponenten  $W_{ij}$  des Librationstensors der Molekülschwingungen bezogen auf **L**, **M**, **N**. Die annehmbare Übereinstimmung beobachteter und berechneter Schwingungsgrößen erlaubt, die leicht modifizierten Ortsparameter der Atome zu diskutieren. Eine detaillierte Diskussion der Temperaturparameter erfolgt an anderer Stelle<sup>12)</sup>.

### Genauigkeit der Strukturanalyse

R.B.M.-korrigierte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen aus dem letzten Verfeinerungszyklus enthalten die Tab. 7b und 8. Die durchschnittlichen Standardabweichungen ( $\sigma$ ) der (C—C)-Bindungslängen und -winkel betragen 0.003 Å und 0.17°; für die (C—H)-Parameter sind diese Werte 0.017 Å und 0.97°. Setzt man Spiegelsymmetrie  $m$  im Molekül voraus, so kann man Tab. 7 entnehmen, daß mit zwei Ausnahmen symmetriegleiche Bindungen innerhalb einer Standardabweichung um ihren Mittelwert schwanken; die (C1—C9)-, (C8—C9)- und (C14—C15)-, (C22—C23)-Abstände entfernen sich bis zu  $2\sigma$  von ihren Mittelwerten 1.4360 und 1.3835 Å. Betrachtet man die (C13—C16)- und (C21—C24)-Vektoren zusätzlich als zweizählige Achsen in beiden Phenylresten, so berechnen sich dort mittlere (C—C)-Abstände aus vier symmetriegleichen Bindungen; fünf von zwölf Bindungen weichen um mehr als  $1\sigma$ , 0.003 Å, maximal um  $2\sigma$  von ihrem arithmetischen Mittelwert ab. Definiert man die Symmetriestrebweite ( $\sigma') = (\sum_n (\bar{d}_r - d_{rn})^2/n)^{1/2}$ , wobei  $n$  gleich der Anzahl symmetriegleicher Bindungen  $d_r$  ist, und  $\bar{d}_r$  gleich ist dem arithmetischen Mittel der  $n$ -Abstände, so beträgt  $\sigma'$  für die vierfach gemittelten (C13—C14)-, (C14—C15)- und (C15—C16)-Abstände jeweils 0.002, 0.004<sub>5</sub> und 0.003<sub>4</sub> Å. Im Naphthalingerüst hat  $\sigma'$  einen Mittelwert von 0.003<sub>5</sub> Å. Für das Gesamtmolekül beträgt dieser Wert 0.003<sub>1</sub> Å. Die  $\sigma'$ -Werte sind nur wenig größer als die Standardabweichungen des Kleinst-Quadrate-Verfahrens und bestätigen diese.

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

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

10) *F. L. Hirshfeld und D. Rabinovich*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **20**, 146 (1966).

11) *D. W. J. Cruickshank*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 757, 754 (1956).

12) *A. E. Jungk*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970.

Tab. 3. Atomkoordinaten und ihre Standardabweichungen ( $\sigma$ ) aus dem letzten Verfeinerungszyklus und nach der R.B.M.-Korrektur,  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  in Einheiten von  $a$ ,  $b$ ,  $c$

Atom	$\underline{x}(\sigma)$	$\underline{x}'$	$\underline{y}(\sigma)$	$\underline{y}'$	$\underline{z}(\sigma)$	$\underline{z}'$
C 1	.03847(10)	.0384	-.17289(15)	-.1731	.26028(16)	.2601
C 2	.01879(13)	.0187	-.28477(18)	-.2851	.23275(19)	.2325
C 3	.07868(14)	.0786	-.37204(18)	-.3725	.26191(20)	.2616
C 4	.15971(13)	.1598	-.34735(16)	-.3477	.31812(20)	.3179
C 5	.26958(11)	.2698	-.21198(17)	-.2121	.40383(18)	.4038
C 6	.29550(12)	.2957	-.10467(17)	-.1047	.43287(19)	.4329
C 7	.23661(11)	.2368	-.01525(16)	-.0152	.40882(18)	.4089
C 8	.15252(10)	.1526	-.03251(13)	-.0325	.35351(15)	.3535
C 9	.12348(10)	.1235	-.14449(14)	-.1446	.32071(15)	.3206
C10	.18410(11)	.1842	-.23484(14)	-.2350	.34856(16)	.3485
C11	-.02855(11)	-.0287	-.09050(15)	-.0906	.22428(18)	.2241
C12	-.08856(11)	-.0887	-.03081(15)	-.0309	.18900(18)	.1888
C13	-.15716(10)	-.1574	.04941(15)	.0494	.15322(18)	.1530
C14	-.18831(13)	-.1886	.05949(17)	.0594	.02174(21)	.0214
C15	-.25357(13)	-.2539	.13818(19)	.1382	-.01219(24)	-.0125
C16	-.28749(13)	-.2878	.20762(19)	.2077	.08484(25)	.0847
C17	-.25658(12)	-.2569	.19859(18)	.1987	.21490(23)	.2149
C18	-.19221(12)	-.1925	.11967(17)	.1197	.24929(21)	.2493
C19	.09939(11)	.0994	.06725(15)	.0674	.32834(17)	.3284
C20	.06202(11)	.0620	.15461(15)	.1548	.30926(17)	.3093
C21	.00894(10)	.0089	.25319(14)	.2535	.27923(18)	.2793
C22	-.01646(11)	-.0165	.27713(16)	.2774	.14786(19)	.1477
C23	-.07238(12)	-.0725	.36671(17)	.3670	.11949(23)	.1194
C24	-.10371(13)	-.1038	.43282(17)	.4332	.22109(25)	.2212
C25	-.07826(13)	-.0784	.41108(17)	.4115	.35132(25)	.3516
C26	-.02139(13)	-.0214	.32172(16)	.3221	.38134(21)	.3816
H27	-.0381(11)	-.0384	-.3014(13)	-.3018	-.1930(16)	.1927
H28	.0638(11)	.0637	-.4482(14)	-.4487	.2404(17)	.2401
H29	.2019(10)	.2020	-.4074(13)	-.4078	.3428(16)	.3426
H30	.3097(10)	.3099	-.2780(13)	-.2782	.4189(15)	.4188
H31	.3576(10)	.3579	-.0886(12)	-.0886	.4727(16)	.4728
H32	.2558(10)	.2560	.0648(13)	.0650	.4293(16)	.4294
H33	-.1620(11)	-.1623	.0095(14)	.0093	-.0408(18)	-.0412
H34	-.2776(11)	-.2779	.1447(14)	.1446	-.1108(19)	-.1113
H35	-.3339(12)	-.3343	.2620(15)	.2621	.0656(18)	.0654
H36	-.2821(12)	-.2824	.2468(15)	.2470	.2834(18)	.2836
H37	-.1692(10)	-.1695	.1134(13)	.1135	.3420(17)	.3422
H38	.0071(10)	.0071	.2252(13)	.2254	.0731(17)	.0729
H39	-.0913(11)	-.0914	.3834(15)	.3838	.0223(19)	.0220
H40	-.1453(11)	-.1455	.4913(14)	.4918	.2012(18)	.2013
H41	-.1008(12)	-.1009	.4622(16)	.4627	.4235(19)	.4239
H42	-.0026(12)	-.0026	.3056(15)	.3060	.4765(19)	.4769

Tab. 4a. Beobachtete Temperaturfaktoren in  $\text{\AA}^2 \times 10^3$  und ihre Standardabweichungen ( $\sigma$ )<sup>+)</sup>

Atom	U(1.1)	$\sigma$ U(2.2)	$\sigma$ U(3.3)	$\sigma$ U(1.2)	$\sigma$ U(2.3)	$\sigma$ U(1.3)	$\sigma$
C 1	46	59	46	5	3	2	
C 2	54	68	63	-7	-5	-3	
C 3	71	52	72	0	-9	4	
C 4	64	54	63	11	1	5	
C 5	49	62	57	14	3	0	
C 6	48	66	64	6	-3	-8	
C 7	54	51	59	-1	0	-2	
C 8	48	45	44	5	4	3	
C 9	45	51	39	4	4	5	
C 10	52	50	44	7	0	4	
C 11	46	68	56	-3	4	-4	
C 12	44	66	61	-6	6	-7	
C 13	37	58	60	-7	9	-7	
C 14	55	70	64	-4	0	-10	
C 15	63	86	2 67	2 -6	20	-16	
C 16	49	70	2 88	2 1	23	-3	
C 17	51	72	2 76	2 0	7	6	
C 18	44	73	58	-5	10	-1	
C 19	53	50	51	1	3	-1	
C 20	50	52	58	0	2	-4	
C 21	43	44	58	1	4	-2	
C 22	49	55	58	3	3	-2	
C 23	54	66	68	2 4	10	-6	
C 24	57	57	90	2 16	15	0	
C 25	76	58	77	2 15	1	12	
C 26	70	56	60	2 7	1	2	

<sup>+)</sup> Wenn nicht angegeben, betragen die Standardabweichungen  $0.001 \text{\AA}^2$ .

Atom	U(isotrop)	$\sigma$	Atom	U(isotrop)	$\sigma$
H 27	29	(5)	H 35	49	(6)
H 28	39	(6)	H 36	42	(6)
H 29	31	(5)	H 37	33	(5)
H 30	23	(5)	H 38	40	(6)
H 31	30	(5)	H 39	50	(6)
H 32	30	(5)	H 40	41	(6)
H 33	40	(6)	H 41	55	(7)
H 34	49	(6)	H 42	52	(6)

Tab. 4b. Beobachtete und aus der R.B.M.-Analyse berechnete Temperaturfaktoren ( $V_{ij}$ ) in  $\text{\AA}^2 \times 10^3$  und ihre Differenzen bezogen auf **L, M, N**

Atom	$V_{1,1}$	$V_{2,2}$	$V_{3,3}$	Atom	$V_{1,1}$	$V_{2,2}$	$V_{3,3}$
c 1 <b>beob.</b>	48	-4	57	c 14	64	3	-6
	52	49	53		61	55	-6
c 2 <b>ber.</b>	69	12	51	c 15	71	9	70
	57	51	68		62	70	80
c 3	64	6	59	c 16	53	-2	75
	57	57	74		55	79	79
c 4	48	-4	70	c 17	62	10	70
	52	62	64		52	78	69
c 5	42	-7	69	c 18	62	11	59
	49	63	55		51	66	60
c 6	51	-1	58	c 19	49	0	53
	52	59	57		49	49	48
c 7	53	1	51	c 20	49	-1	51
	52	52	54		50	51	51
c 8	40	-9	53	c 21	41	-9	47
	49	50	47		50	56	57
c 9	44	-6	53	c 22	48	-2	55
	50	51	48		50	61	58
c 10	45	-5	57	c 23	52	2	67
	50	57	53		50	70	67
c 11	59	6	54	c 24	39	-12	82
	53	49	53		51	77	76
c 12	59	5	50	c 25	55	1	85
	54	51	56		54	75	76
c 13	51	-3	44	c 26	55	1	69
	54	57	62		54	64	66

(036/71), 1966, 46

Tab. 5. Trägheitsmomente und Hauptträgheitsachsen (**L, M, N**) des Moleküls von Einheitslänge bezogen auf die dimensionslosen Kristallvektoren  $a^*a$ ,  $b^*b$ ,  $c^*c$ . Der Molekülschwerpunkt liegt bei  $x_0$  -0.0010,  $y_0$  0.0390,  $z_0$  0.2540

Moment (C = 12)		$a^*a$	$b^*b$	$c^*c$
1148	<b>L</b>	0.6458	-0.7363	0.2212
3443	<b>M</b>	0.6410	0.6666	0.3994
4383	<b>N</b>	0.4149	0.1162	-0.8897

Tab. 6. Kontravariante Komponenten  $T_{ij}$  in  $\text{\AA}^2 \times 10^4$  des Translationstensors und kovariante Komponenten  $W_{ij}$  in  $(^\circ)^2$  des Librationstensors der Molekülschwingungen bezogen auf **L, M, N**. Das Schwingungszentrum liegt bei  $L$  1.376,  $M$  0.521,  $N$  -0.343

ij	1.1	2.2	3.3	1.2	2.3	1.3
$T_{ij}$	491	485	454	-38	15	-6
$W_{ij}$	7.22	2.30	2.95	0.66	0.98	1.31

Nicht einbezogen in diese Überlegungen wurden die systematischen Fehler der Röntgenstrukturanalyse, die insbesondere zu einer signifikanten Verkürzung der Dreifachbindung führen und aus der Vernachlässigung der asphärischen Elektronenverteilung um die Atome und der unvollkommenen R.B.M.-Korrektur resultieren. Diese Effekte wurden ausführlich diskutiert<sup>12)</sup>.

Tabelle 7

R.B.M-korrigierte Bindungslängen  $\underline{d}_k$  in Å mit Standardabweichungen ( $\underline{\sigma}$ ) und Differenzen  $\delta$  ( $\underline{d}_k - \underline{d}_u$ ) bezogen auf die unkorrigierten Längen  $\underline{d}_u$

Bindung	$\underline{d}_k$	$\underline{\sigma}$	$\delta \times 10^3$	Bindung	$\underline{d}_k$	$\underline{\sigma}$	$\delta \times 10^3$
C1-C2	1.383	(3)	2	C14-C15	1.389	(3)	1
C1-C9	1.441	(2)	1	C14-H33	0.957	(18)	2
C1-C11	1.441	(2)	1	C15-C16	1.384	(3)	2
C2-C3	1.396	(3)	1	C15-H34	1.047	(19)	2
C2-H27	0.956	(16)	2	C16-C17	1.377	(3)	2
C3-C4	1.362	(3)	2	C16-H35	0.965	(18)	1
C3-H28	0.952	(17)	2	C17-C18	1.382	(3)	1
C4-C10	1.412	(3)	2	C17-H36	0.981	(18)	1
C4-H29	0.980	(15)	1	C18-H37	0.986	(17)	1
C5-C10	1.413	(2)	1	C19-C20	1.189	(2)	1
C5-C6	1.358	(3)	2	C20-C21	1.440	(2)	1
C5-H30	0.978	(15)	1	C21-C22	1.391	(3)	1
C6-C7	1.397	(3)	1	C21-C26	1.395	(3)	2
C6-H31	1.024	(15)	2	C22-C23	1.378	(3)	1
C7-C8	1.384	(2)	2	C22-H38	1.041	(17)	2
C7-H32	1.009	(15)	1	C23-C24	1.380	(3)	2
C8-C9	1.431	(2)	2	C23-H39	1.028	(19)	1
C8-C19	1.444	(2)	1	C24-C25	1.375	(3)	1
C9-C10	1.428	(2)	1	C24-H40	0.951	(17)	1
C11-C12	1.192	(2)	1	C25-C26	1.388	(3)	1
C12-C13	1.440	(2)	1	C25-H41	1.011	(19)	2
C13-C14	1.393	(3)	2	C26-H42	1.006	(19)	1
C13-C18	1.390	(3)	2				

C936/719ab.7i

### Bindungslängen und -winkel

Die Acetylenbindung ist durchschnittlich 1.191(3) Å lang und hat damit die gleiche Länge wie die gemittelte Dreifachbindung im 1:2; 5:6; 9:10-Tribenzocyclododeka-1.5.9-trien-3.7.11-triin<sup>13)</sup> (abgekürzt: Triin) und ist signifikant kürzer als im 1.8-Bisdehydro-[14]annulen<sup>14)</sup> (1.208 Å), in welchem die Acetylenbindungen je zwei  $\pi$ -Elektronen zum aromatischen Ringstrom beitragen. In der nichtplanaren Acetylendicarbonsäure<sup>15)</sup> dagegen ist die sp-sp-Bindung mit 1.168 Å wesentlich kürzer als in 1.

<sup>13)</sup> H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **103**, 1119 (1970).

<sup>14)</sup> N. A. Bailey und R. Mason, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **1966**, 94.

<sup>15)</sup> V. Benghiat, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, in Vorbereitung.

Die aus Röntgenanalysen älteren Datums gemittelten  $C \equiv C$ -Längen betragen 1.206 Å<sup>16)</sup>. Neuere spektroskopische Werte sind 1.208 Å<sup>16,17)</sup> und 1.214 Å<sup>18)</sup>. Diese Discrepanzen werden ebenfalls in l. c.<sup>12)</sup> diskutiert.

Die vier kristallographisch unabhängigen  $sp^2$ - $sp(C-C)$ -Bindungen ( $C1-C11$ ,  $C8-C19$ ,  $C12-C13$ ,  $C20-C21$ ) sind innerhalb einer Schwankung von 0.002 Å um ihren Mittelwert (1.442 Å) gleich lang; im Triin<sup>13)</sup> und im 1.8-Bisdehydro-[14]annulen<sup>14)</sup> sind diese Bindungen aus Gründen der Koplanarität der  $\pi$ -Systeme und der Aromatizität mit 1.434 und 1.382 Å signifikant kürzer. In der nichtplanaren Acetylendicarbonsäure dagegen<sup>15)</sup> ist dieser Wert 1.459 Å. Vergleichsweise betragen  $sp^3$ - $sp$ -Bindungen in linearen Acetylenen 1.457 Å im Dimethylacetylen<sup>19)</sup> und 1.466 Å im Dimethyldiacetylen<sup>20)</sup>. Aus den vorliegenden Vergleichswerten schließen wir, daß die beobachteten Längenunterschiede in den einzelnen Acetylen-Systemen durch konformationsbedingt-verschiedene konjugative Wechselwirkungen zwischen den einzelnen  $\pi$ -Elektronensystemen verursacht werden.

Die  $C9-C1-C11$ - und  $C9-C8-C19$ -Winkel sind gleich und betragen 123.7°; diese Werte sind mit entsprechenden Größen in sterisch gehinderten Benzo[*c*]phenanthrenen<sup>21)</sup> und im 3-Brom-1.8-dimethyl-naphthalin identisch. Die Systeme  $C1-C11-C12$ ,  $C8-C19-C20$  und  $C11-C12-C13$  wie  $C19-C20-C21$  sind nicht linear und nicht äquivalent. Der  $C1-C11-C12$ -Winkel ist 173.6°,  $C12$  weist von  $C20$  weg. Entsprechendes gilt im  $C8-C19-C20$ -System mit einem Winkel von 174.5°; die Benzolkerne machen einen Knick aufeinander zu; die  $C11-C12-C13$ - und  $C19-C20-C21$ -Winkel sind 174.8 und 173.6°. Die beschriebene Konformation verleiht den Dreifachbindungen *trans*-Charakter. Abweichungen der Acetylenbindungen von der Linearität wurden auch im Triin, im 1.8-Bisdehydro-[14]annulen und in der Acetylendicarbonsäure gefunden, wurden aber nur im 1.8-Bisdehydro-[14]annulen durch Ringkonformation und Aromatizität erklärt. Als Ursache dieses Effektes in **1** sind der intramolekulare sterische Zwang und eine dadurch bedingte transannulare elektronische Wechselwirkung nicht auszuschließen.

Äquivalente  $(C-C)$ -Bindungen im Naphthalingerüst von **1** weichen deutlich von denen im unsubstituierten Naphthalin<sup>22)</sup> ab. Die  $(C1-C2)$ - und  $(C7-C8)$ -Abstände (1.383 Å) sind um 0.02 Å länger als im Naphthalin, während die  $(C2-C3)$ - und  $(C6-C7)$ -Bindungen um 0.02 Å auf 1.396 Å verkürzt sind. Die  $(C3-C4)$ - und  $(C5-C6)$ -Bindungen sind in **1** und im Naphthalin gleich lang, während die  $(C4-C10)$ - und  $(C5-C10)$ -Abstände in **1** um 0.01 Å kürzer und die  $(C9-C10)$ -Bindung von 1.428 um 0.01 Å länger sind als im Naphthalin. Die Abweichung des Naphthalinsystems in **1** von Symmetrie 2 längs  $(C9-C10)$ , die durch Unterschiede in den  $(C1-C9)$ - und

16) L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances, Supplement, 1956–1959, The Chemical Society, London.

17) C. C. Costain und J. R. Morton, J. chem. Physics **31**, 389 (1959).

18) Y. Morino, K. Kuchitsu, T. Fukuyama und M. Tanimoto, Acta crystallogr. [Copenhagen] Supplement A, **A 25**, 127 (1969).

19) E. Pignataro und B. Post, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 672 (1955).

20) L. Pauling, H. D. Springall und K. J. Palmer, J. Amer. chem. Soc. **61**, 927 (1939).

21) F. L. Hirshfeld, (Mrs.) S. Sandler und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] **1963**, 2108.

22) D. W. J. Cruickshank und R. A. Sparks, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **258**, 270 (1960).

Tabelle 8

Bindungswinkel (R.B.M.-korrigiert) in Grad<sup>+)</sup> und ihre Differenzen  
( $\vartheta_k - \vartheta_u$ )

C-C-C			C-C-C		
Atome	Winkel	( $\vartheta_k - \vartheta_u$ )	Atome	Winkel	( $\vartheta_k - \vartheta_u$ )
C1-C2-C3	122.2		C8-C19-C20	174.5	
C9-C1-C2	119.4	+ 0.1	C11-C12-C13	174.8	
C2-C3-C4	119.6		C19-C20-C21	173.6	
C3-C4-C10	121.1		C12-C13-C14	120.7	- 0.1
C4-C10-C9	120.1		C12-C13-C18	120.4	
C4-C10-C5	119.6		C20-C21-C22	119.9	
C10-C5-C6	121.1		C20-C21-C26	120.6	
C5-C6-C7	119.6		C18-C13-C14	118.9	0.1
C6-C7-C8	121.8		C26-C21-C22	119.5	0.1
C7-C8-C9	120.0		C13-C14-C15	120.4	
C8-C9-C10	117.3		C21-C22-C23	120.1	
C9-C10-C5	120.2	- 0.1	C14-C15-C16	119.9	
C8-C9-C1	125.1		C22-C23-C24	120.2	
C1-C9-C10	117.6		C15-C16-C17	120.0	
C11-C1-C2	116.9		C23-C24-C25	120.3	
C11-C1-C9	123.7		C16-C17-C18	120.2	- 0.1
C19-C8-C9	123.5		C24-C25-C26	120.1	
C19-C8-C7	116.5		C17-C18-C13	120.6	
C1-C11-C12	173.6		C25-C26-C21	119.8	

H-C-C			H-C-C		
H27-C2-C1	117.7		H35-C16-C15	122.4	
H27-C2-C3	120.1		H35-C16-C17	117.6	
H28-C3-C2	120.4		H36-C17-C16	119.5	+ 0.1
H28-C3-C4	120.0		H36-C17-C18	120.3	
H29-C4-C3	121.0	- 0.1	H37-C18-C17	120.7	
H29-C4-C10	117.8		H37-C18-C13	118.7	
H30-C5-C10	117.6	- 0.1	H38-C22-C21	118.3	+ 0.1
H30-C5-C6	121.2		H38-C22-C23	121.6	
H31-C6-C5	120.8	+ 0.1	H39-C23-C22	119.6	- 0.1
H31-C6-C7	119.7		H39-C23-C24	120.1	
H32-C7-C6	119.9		H40-C24-C23	119.7	
H32-C7-C8	118.3		H40-C24-C25	119.9	
H33-C14-C15	123.9		H41-C25-C24	118.7	
H33-C14-C13	115.8	+ 0.1	H41-C25-C26	121.2	
H34-C15-C14	120.2		H42-C26-C25	120.3	
H34-C15-C16	119.9		H42-C26-C21	119.9	

<sup>+) Die Standardabweichungen der (C-C-C)- und (H-C-C)-Winkel betragen je 0,2 und 1,0°.</sup>

[C286/71,Tab.8]

(C8–C9)-Bindungen, 1.441 und 1.431 Å, auftritt, findet sich ebenfalls im 3-Brom-1.8-dimethyl-naphthalin<sup>3)</sup> und im Benzo[*c*]phenanthren<sup>21)</sup>, liegt aber in **1** innerhalb  $2\sigma$  vom Mittelwert. Die Bindungslängen von **1** und 3-Brom-1.8-dimethyl-naphthalin sind innerhalb der Fehlergrenzen der zuletzt genannten Verbindung (0.017 Å) die gleichen; deswegen ist es nicht klar, inwieweit sowohl der sterische Zwang der 1.8-Substituenten als auch elektronische Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Systemen der Acetylene und des Naphthalins die vom unsubstituierten Naphthalin verschiedene Konformation des Naphthalingerüsts in **1** bedingen.

Die Bindungswinkel im Naphthalinsystem von **1** lassen sich gut mit entsprechenden Werten im Naphthalin selbst, im 3-Brom-1.8-dimethyl-naphthalin und im Benzo[*c*]phenanthren vergleichen. Der Naphthalinteil aus C3, C4, C10, C5, C6 ist durch die 1.8-Substitution gegenüber dem unsubstituierten Naphthalin nicht signifikant verändert; dagegen sind die C1–C9–C8-Winkel in **1** und entsprechend im Benzo[*c*]phenanthren auf 125° und im 1.12-Dimethyl-benzo[*c*]phenanthren<sup>21)</sup> wie im 3-Brom-1.8-dimethyl-naphthalin auf 126° gespreizt. Die C1–C9–C10- und C8–C9–C10-Winkel sind auf 117.5° verkleinert, während die C1–C2–C3- und C6–C7–C8-Werte 122° betragen. Der Vergleich der Naphthalinkonformationen in **1** und im Naphthalin selbst zeigt, daß sterischer Zwang hier bis zu 5° große Änderungen der Winkel und maximal 0.02 Å der Bindungsabstände hervorruft. Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen von *Hirshfeld, Sandler* und *Schmidt*<sup>21)</sup>.

Die gemittelten Bindungen der Phenylgruppen sind 1.386 und 1.385 Å lang; die Abweichungen erreichen bis zu 0.01 Å; mit wachsender Entfernung von C13 und entsprechend C21 werden die Phenyl-C–C-Bindungen kleiner. Diese Beobachtungen wurden schon anderweitig diskutiert<sup>4)</sup>. Die Gründe für diese Verkürzung sind noch nicht bekannt. Das gleiche gilt für die signifikante Abweichung (1°) der C14–C13–C18- und C22–C21–C26-Winkel von 120°.

Die (C–H)-Bindungen sind im Schnitt 0.99 Å lang; die Abweichungen betragen maximal 0.06 Å; eine Gesetzmäßigkeit können wir dabei nicht finden.

### Molekularkonformation

In den Tab. 9 und 10 sind „beste“ Ebenen durch Teile des Moleküls und Abweichungen einzelner Atome in Å  $\times 10^3$  angegeben. Die Rechnungen beruhen auf einer Methode in Anlehnung an *Schomaker* und Mitarbb.<sup>23)</sup>. Die Projektion des Moleküls auf E 3 (Ebene 3) und Seitenansichten senkrecht zu E 3 und E 9 sind in den Abbild. 2–4.

Die maximalen Abweichungen aus E 1 sind 0.004 (C) und 0.04 Å (H). Die darin nicht gewichteten Naphthalin-Kohlenstoffe liegen bis zu 0.06 Å über dieser Ebene; die *peri*-Substituenten liegen mit +0.022 und +0.029 Å über E 1. E 2 mit Abweichungen bis zu 0.007 Å ist um 1.3° gegen E 1 geneigt. In E 3 wurden alle Naphthalin-Kohlenstoffe gewichtet; 8 Kohlenstoffe weichen wesentlich bis zu 0.019 Å aus der Ebene ab. C1 und C8 liegen beziehungsweise unter der Ebene, während C11 und C19 beide unter E 3 liegen. Auch in E 4 ergeben sich Auslenkungen bis zu 0.016 Å. Diese Ergeb-

<sup>23)</sup> *V. Schomaker, J. Waser, R. E. Marsh* und *G. Bergman*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **12**, 600 (1959).

Tabelle 9

Gleichungen der "besten" Ebenen durch das Molekül mit Abweichungen in  $\text{\AA}$  nach R.B.M.-Korrektur

	Schwerpunkt	$\underline{a}^*$	$\underline{b}^*$	$\underline{c}^*$
E 1 (C1-4,9,10)	$\underline{x} = 0.10053$	$\underline{L} 1.5035$	-11.7317	-0.6824
	$\underline{y} = -0.25967$	$\underline{M} 13.6763$	0.7602	3.8645
	$\underline{z} = 0.29021$	$\underline{N} 6.1042$	1.1864	-9.2250
E 2 (C5-10)	0.21044	13.8347	-1.5432	3.4506
	-0.12402	1.2484	11.6559	1.3935
	0.37804	5.7970	1.1728	-9.3087
E 3 (C1-10)	0.15581	-10.0190	-7.7266	-3.4054
	-0.19225	-9.5293	8.8612	-1.7335
	0.33404	-5.9476	-1.1815	9.2682
E 4 (C2-7,10)	0.17765	-10.0123	-7.7394	-3.3940
	-0.22461	-9.5200	8.8554	-1.7729
	0.34373	-5.9737	-1.1406	9.2649
E 5 (C1,2,11)	0.00948	4.5281	-11.2598	0.2890
	-0.18295	12.8851	3.3946	4.0511
	0.23890	6.3273	1.1453	-9.1655
E 6 (C7,8,19)	0.16295	12.7595	-4.8681	3.0962
	0.00656	5.3293	10.7350	2.1183
	0.36359	5.9462	0.8248	-9.2966
E 7 (C1,11,12,13)	-0.05910	10.8248	-7.5835	2.4540
	-0.06132	7.6018	8.8148	4.1990
	0.20652	7.1833	2.0994	-8.7662
E 8 (C8,19,20,21)	0.08076	7.8534	-9.8505	1.6591
	0.11078	11.2582	6.4883	3.5136
	0.31762	6.1757	0.6984	-9.2413
E 9 (C1,8,9,11,19)	0.07706	-10.0208	-7.6770	-3.4787
	-0.07470	-9.3487	8.9218	-1.9199
	0.29734	-6.2248	-1.0406	9.2040
E 10 (C11,12,19,20)	0.01102	-10.0216	-7.7058	-3.4342
	0.02515	-9.2502	8.9192	-2.1140
	0.26265	-6.3691	-0.8290	9.1781
E 11 (C13-18)	-0.22285	-10.5316	8.1355	-1.7031
	0.12884	-0.1372	3.0530	9.6826
	0.11845	-10.7531	-8.0069	1.9616
E 12 (C21-26)	-0.04727	6.4529	-7.6880	-6.4086
	0.34413	6.5332	-5.4370	7.6318
	0.25013	11.9264	7.1380	-1.0893

©2007 by The IUPAC

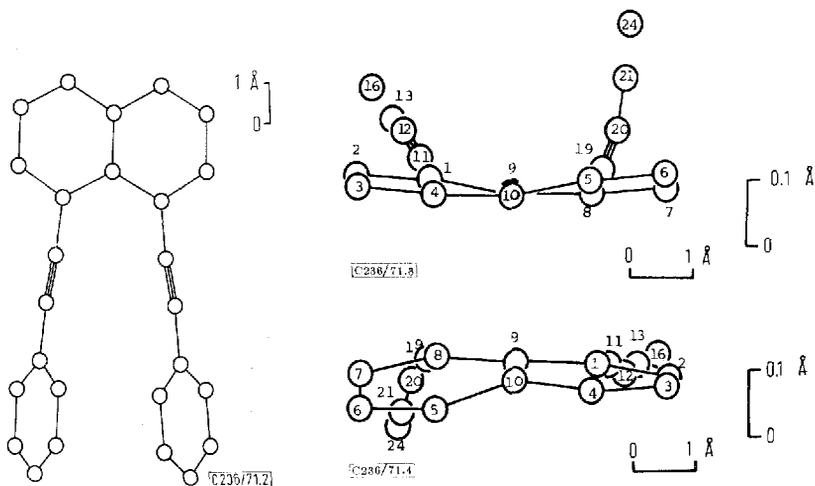
nisse zeigen, daß die Atome des Naphthalinkerns in **1** signifikant von einer ebenen Konformation abweichen, sich das System aber innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeit durch E 1 und E 2 beschreiben läßt, die einen Winkel von  $1.3^\circ$  miteinander

Tabelle 10

Abweichungen aus den Ebenen in  $\text{\AA} \times 10^3$

Atom	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	Atom	E 7	E 8	E 9	E 10	Atom E 11	Atom E 12
C 1	1	43	-10	-2	0	73	C 1	-4	72	1	-33	C 11	-124
C 2	3	54	-16	-12	0	120	C 2	-139	127	-15	-68	C 12	-25
C 3	-4	28	1	-1	12	134	C 3	-147	167	-28	-110	C 13	1
C 4	1	3	11	8	38	113	C 4	-6	165	-41	-131	C 14	-3
C 5	42	1	-8	-8	102	81	C 5	316	145	-77	-156	C 15	2
C 6	59	6	-19	-16	123	53	C 6	473	112	-82	-143	C 16	2
C 7	27	-7	3	12	72	0	C 7	448	32	-30	-62	C 17	1
C 8	4	1	11	21	28	0	C 8	293	12	3	-20	C 18	3
C 9	-4	6	12	18	16	40	C 9	137	58	-2	-44	H 33	-8
C 10	3	-7	15	17	42	68	C 10	139	112	-30	-100	H 34	15
C 11	22	86	-42	-29	0	77	C 11	3	48	1	-5	H 35	27
C 12	51	136	-82	-65	12	97	C 12	6	45	-12	4	H 36	18
C 13	58	165	-100	-78	-3	88	C 13	-5	7	2	47	H 37	-12
C 14	1094	1222	-1147	-1123	1018	1135	C 14	946	1038	-1026	-972	H 38	8
C 16	80	231	-145	-113	-20	79	C 16	-10	-56	20	119	H 39	5
C 18	-961	-851	917	943	-1026	-958	C 18	-953	-1050	1033	1095	H 40	-64
C 19	29	43	-24	-8	36	0	C 19	341	-14	-2	5	H 41	17
C 20	81	107	-82	-61	74	27	C 20	423	-8	-35	-4	H 42	13
C 21	150	194	-160	-134	126	71	C 21	512	10	-83	-23		
C 22	1237	1299	-1257	-1229	1198	1163	C 22	1532	1086	-1161	-1088		
C 24	212	292	-241	-205	151	90	C 24	589	-23	-104	13		
H 27	2	75	-26	-21	-15	138	H 27	-234	131	-9	57		
H 28	13	53	-20	-24	28	182	H 28	-226	220	-55	-150		
H 29	-40	-52	60	53	10	85	H 29	-45	156	-14	-123		
H 30	72	19	-32	-36	145	127	H 30	339	210	-122	-221		
H 31	89	14	-38	-36	169	65	H 31	604	138	-119	-186		
H 32	50	7	-16	4	98	-11	H 32	575	17	-44	-63		

CSB/71.Fav.10

Abbild. 2. Projektion von **1** auf E 3

Abbild. 3. E 3 von der Seite gesehen. Abweichungen aus der Ebene sind zehnfach vergrößert

Abbild. 4. E 9 (C1, 8, 9, 11, 19) von der Seite gesehen. Abweichungen aus der Ebene sind zehnfach vergrößert

bilden. Die Winkel E1-E5 und E2-E6 sind 0,9 und 1,8°. E3-E5 und E3-E6 sind um 1,6 bzw. 1,7° gegeneinander geneigt. C1, C11, C12, C13 liegen innerhalb 0,006 Å in E 7, während die Abweichungen aus E 8 (C8, C19, C20, C21) 0,014 Å erreichen.

Die Abweichungen der Atome aus den Benzolring-Ebenen E 11 und E 12 sind nicht bedeutsam. Die Winkel E11-E7 und E3-E11 sind 127,7° und 120,6°. E12-E3 und E12-E8 sind um 116,8° und 116,0° gegeneinander geneigt. Der E11-E12-Winkel ist 8,0°.

Aus der vorangegangenen Konformationsbeschreibung sind signifikante Abweichungen des Naphthalinkerns und des Gesamtmoleküls von Symmetrie 2 oder *m* abzulesen.

Die Atome von E 9 (C1, C8, C9, C11, C19) liegen innerhalb 0,003 Å in ihrer „besten“ Ebene. Die Acetylenatome weichen ebenfalls nur bis zu 0,005 Å aus E 10 ab, wobei die C11-C12- und C19-C20-Vektoren einen Winkel von 24,0° bilden. Diese Ergebnisse schließen eine Verminderung der sterischen Spannung durch „oben-unten“-Abweichungen der betroffenen Atome aus den beschriebenen „besten“ Ebenen aus. Die E9-E1- und E10-E1-Winkel sind 0,8° und 1,2°.

#### Intra- und Intermolekulare Kontakte

Intra- und intermolekulare Kontakte zeigen die Tab. 11 und 12. Die Unterschiede der C5-C4- und C1-C8-Abstände (2,442 und 2,549 Å) sind wesentlich und resultieren aus der sterischen Spannung der 1,8-Substitution. Die C2-C11- und C7-C19-Abstände sind gleich lang, während die C9-C11- und C9-C19-Werte wie auch die C1-C4- und C5-C8-Abstände um 3  $\sigma$  differieren. Die C2-C12- und C7-C20-Vektoren sind wiederum gleich lang. Die extraannularen Abstände C8-C11 und C1-C19 sind mit 3,064 und

3.057 Å um 0.2 Å länger als die entsprechenden C1-C4 und C5-C8-1...4-Kontakte im Naphthalinkern. Der Abstand der *peri*-Substituenten ist mit 2.859 Å wesentlich größer als der Minimalwert von 2.50 Å des *Bartellschen* Kugelmodells<sup>24)</sup>. Die C12-C20-, C13-C21- und C16-C24-Abstände sind 3.36, 3.67 und 4.05 Å lang. Die beiden Phenylreste nähern sich bis auf 3.418 Å zwischen C18-C22. Kurze H...H- und C...H-

Tabelle 11  
Intramolekulare Kontakte (Å)

<u>1...3 Kontakte</u>					
C1-3	2.432	C16-18	2.392	C22-25	2.769
C1-8	2.549	C19-21	2.626	C23-26	2.768
C1-10	2.453	C20-22	2.451	<u>1.5 Kontakte <math>\leq 4</math> Å</u>	
C1-12	2.630	C20-26	2.463	C1-20	3.920
C2-11	2.407	C21-23	2.399	C8-12	3.946
C2-4	2.383	C21-25	2.407	C11-19	2.859
C2-9	2.438	C22-26	2.406	<u>Ausgesuchte Kontakte</u>	
C3-10	2.416	C22-24	2.391	C11-20	3.307
C4-9	2.461	C23-25	2.391	C12-19	3.331
C4-5	2.442	C24-26	2.394	C12-20	3.356
C5-9	2.463	<u>1...4 Kontakte</u>		C12-21	3.768
C5-7	2.380	C1-4	2.805	C13-20	3.822
C6-10	2.414	C1-19	3.057	C13-21	3.674
C6-8	2.429	C2-10	2.781	C13-22	3.430
C7-9	2.437	C2-12	3.433	C13-23	3.983
C7-19	2.404	C3-9	2.834	C14-22	3.841
C8-10	2.441	C5-8	2.796	C16-23	3.756
C8-20	2.630	C6-9	2.835	C17-22	3.815
C9-11	2.541	C7-10	2.778	C17-23	3.569
C9-19	2.532	C7-20	3.434	C17-24	3.604
C11-13	2.630	C8-11	3.064	C17-25	3.900
C12-14	2.463	C9-12	3.675	C18-20	3.883
C12-18	2.456	C9-20	3.658	C18-21	3.424
C13-17	2.408	C11-14	3.574	C18-22	3.418
C13-15	2.413	C11-18	3.516	C18-23	3.693
C14-18	2.396	C13-16	2.783	C18-24	3.951
C14-16	2.400	C14-17	2.766	C16-24	4.053
C15-17	2.391	C15-18	2.765		
C16-18	2.392	C19-22	3.506		
		C19-26	3.566		
		C21-24	2.770		

Kurze C...H- und H...H-Kontakte kleiner als die Summe ihrer van der Waals-Radien (1.7 bzw. 1.2 Å) werden nicht beobachtet.  
[C246771,Tab.11]

Kontakte liegen nicht vor. Aus den beschriebenen Abständen ist eine starke Wechselwirkung zwischen C12 und C20 sowie beiden Phenylresten nicht zu erkennen. Die molekulare Konformation von **1** und insbesondere die vorliegenden intramolekularen Kontakte erklären das Fehlen stärkerer Wechselwirkungseffekte zwischen den Dreifachbindungen in den spektroskopischen Daten. Tab. 12 ist zu entnehmen, daß kurze intermolekulare Kontakte nicht auftreten.

<sup>24)</sup> L. S. Bartell, J. chem. Physics **32**, 827 (1960).

Tabelle 12

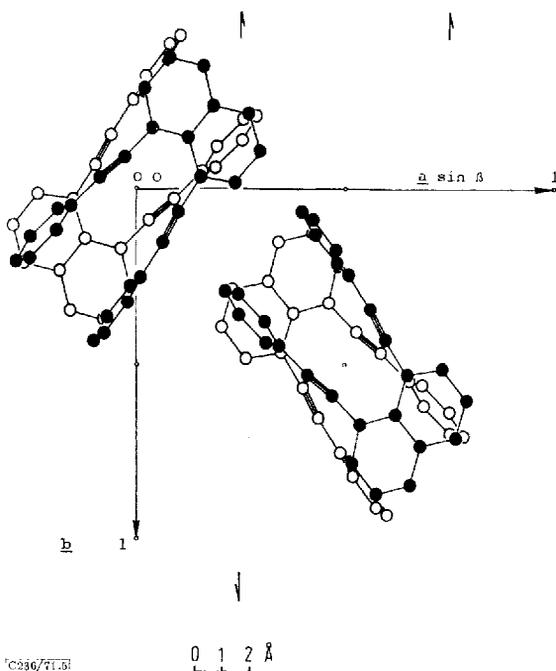
Intermolekulare Kontakte <sup>+)</sup>

		$\bar{R}$	
C3	$(x, y, z)$	$-C24 (x, \bar{1}+y, z)$	3.599
C4	$(x, y, z)$	$-C7 (0.5-x, -0.5+y, 0.5-z)$	3.429
C6	$(x, y, z)$	$-C18 (\bar{x}, \bar{y}, 1-z)$	3.591

<sup>+) Grenzweite der Kontakte</sup>

C...C	$\leq 3.6 \text{ \AA}$
C...H	$\leq 2.8 \text{ \AA}$
H...H	$\leq 2.4 \text{ \AA}$

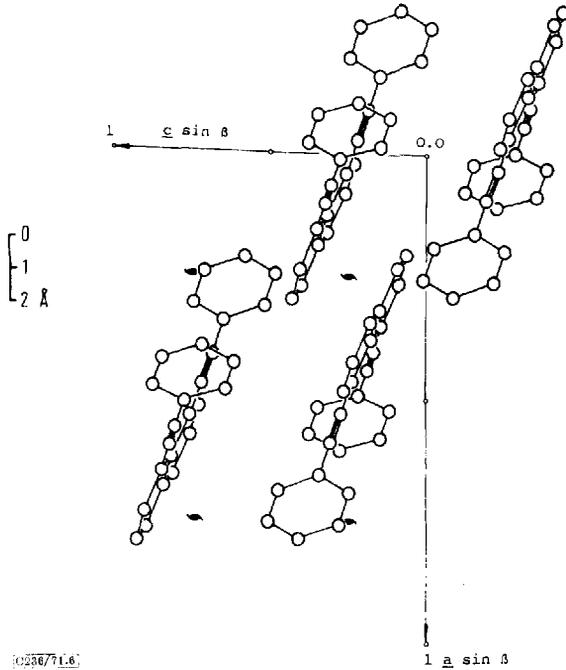
C286/71.1ab.12



C286/71.1b

Abbild. 5. [001]-Projektion von 1. Die Moleküle sind in den vier allgemeinen Lagen eingezeichnet

Die [001]- und [010]-Packungsdiagramme von 1 zeigen den Aufbau der Kristallstruktur. Die Moleküle bilden bimolekulare zentrosymmetrische Komplexe. Über und unter der Naphthalinebene, deren Normale mit  $b$  einen Winkel von  $84.3^\circ$  bildet, liegen



Abbild. 6. [010]-Projektion von I. Die Moleküle sind in den vier allgemeinen Lagen eingezeichnet

die dazu fast senkrechten Phenylreste. Die asymmetrische Konformation der Phenyläthynylgruppen im bimolekularen Komplex ist deutlich zu erkennen. Wir vermuten, daß die Asymmetrie des Moleküls durch diese Komplexbildung bedingt ist.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. H. A. Staab für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse. Einer von uns (A.E.J.) bedankt sich bei der *Stiftung Volkswagenwerk* für ein Stipendium zur Durchführung dieser Arbeit am Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel. Herrn Dr. J. Ipaktschi danken wir herzlich für die Überlassung von Substanz.

[236/71]