

Hermann Irrgartinger

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

## Kristall- und Molekularstruktur von 9.10.15.16-Tetradehydro-11.12.13.14-tetrahydro-dibenzo[*a,c*]cyclododecen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 6. Dezember 1971)

Die Kristallstruktur der Titelverbindung wurde mit direkten Methoden anhand von dreidimensionalen Zählerdaten ( $\sin \Theta/\lambda \leq 0.66$ ) gelöst, die nach der Differenzfilter-Methode mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung auf einem Diffraktometer computer-gesteuert, voll automatisch vermessen worden waren. Die Verfeinerung mit einem Block-Matrix-Kleinste-Quadrat-Verfahren führte zu einem *R*-Wert von 0.053. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel betragen  $0.002_5 \text{ \AA}$  bzw.  $0.17^\circ$ . Die Dreifachbindungen sind unter einem Winkel von  $47.6^\circ$  gekreuzt angeordnet und um jeweils  $8.7^\circ$  cisoid aus der Geraden verbogen. Ihr Mittelpunkt-Abstand beträgt  $3.034 \text{ \AA}$ . Innerhalb des Zwölfrings sind die restlichen Bindungswinkel als Folge der transannularen Kontakte aufgeweitet. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen haben alle *gauche*-Konformation (Diederwinkel  $-79.7^\circ$ ,  $+56.2^\circ$  und  $+50.1^\circ$ ) und fallen aus der Symmetrie 2 heraus, der das übrige Molekül in etwa gehorcht. Durch Verdrillung des Zwölfrings werden auch die ankondensierten Benzolringe vertwistet.

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

#### The Crystal and Molecular Structure of 9.10.15.16-Tetradehydro-11.12.13.14-tetrahydro-dibenzo[*a,c*]cyclododecene

The crystal structure of the title compound has been solved by direct methods from three-dimensional ( $\sin \Theta/\lambda \leq 0.66$ ) counter data collected with  $\text{MoK}\alpha$ -radiation on a fully automated computer-controlled diffractometer by the balanced-filter method. The structure has been refined by a block-diagonal matrix least-squares method to  $R = 0.053$ . The e.s.d. of the bond lengths and angles are  $0.002_5 \text{ \AA}$  and  $0.17^\circ$ . The triple bonds are crossed with an angle of  $47.6^\circ$  and deviate by  $8.7^\circ$  from  $180^\circ$  at both ends in a cisoid manner. Their midpoints have a distance of  $3.034 \text{ \AA}$ . Within the 12-ring the remaining bond angles are enlarged because of transannular contacts. The  $\text{CH}_2$ -groups have *gauche*-conformation (dihedral angles  $-79.7^\circ$ ,  $+56.2^\circ$ ,  $+50.1^\circ$ ). The molecule has symmetry 2 with exception of the methylene groups. The distortion of the 12-ring causes twisting of the benzene rings too.

Im Rahmen der Untersuchungen von Staab et al.<sup>2)</sup> über die intramolekulare Wechselwirkung von Dreifachbindungen, die in einer bestimmten Orientierung zueinander

1) 1a) VIII. Mitteil.: A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt†, Chem. Ber. 104, 3272 (1971);

1b) H. A. Staab und A. Nissen, Chem. Ber., in Vorbereitung.

2) s. Zitat<sup>1)</sup> und die vorhergehenden Mitteilungen dieser Serie.

Tab.1 Atomkoordinaten ( $\text{\AA}$ ) und ihre Standardabweichungen bezogen auf die Achsen  $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$

Atom	$\underline{x}$	$\underline{y}$	$\underline{z}$	$\underline{a}$	$\underline{b}$	$\underline{c}$
C(1)	0.15595	12	0.37611	26	0.12957	9
C(2)	0.19375	13	0.40401	31	0.17907	9
C(3)	0.16969	13	0.29980	28	0.22145	9
C(4)	0.10896	11	0.16594	27	0.21403	7
C(5)	0.03974	13	-0.18438	25	0.17786	7
C(6)	-0.01415	15	-0.32951	28	0.18138	8
C(7)	-0.10244	15	-0.31456	27	0.16961	8
C(8)	-0.13617	12	-0.15582	25	0.15285	7
C(9)	-0.11866	10	0.15160	22	0.12580	6
C(10)	-0.14542	10	0.27357	22	0.10027	7
C(11)	-0.16590	13	0.41055	24	0.06069	8
C(12)	-0.19189	13	0.33179	28	0.00654	8
C(13)	-0.13030	12	0.19330	26	-0.01642	8
C(14)	-0.03304	12	0.24698	27	-0.02374	7
C(15)	0.01831	11	0.23960	20	0.02580	7
C(16)	0.05404	10	0.23025	21	0.06855	7
C(17)	0.09302	10	0.24339	21	0.12125	7
C(18)	0.06979	10	0.13425	21	0.16433	6
C(19)	0.00813	11	-0.02051	21	0.16135	6
C(20)	-0.08178	10	-0.00745	21	0.14740	6
H(1)	0.1732	12	0.4493	24	0.0981	8
H(2)	0.2369	14	0.5021	26	0.1831	7

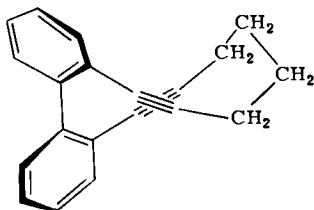
fixiert sind, war die Molekularstruktur des 9.10.15.16-Tetradehydro-11.12.13.14-tetrahydro-dibenzo[*a,c*]cyclododecens (1) von Interesse. Zur Frage von Tetrahedran-<sup>3)</sup> oder Cyclobutadien-Übergangsstufen bei transannularen Reaktionen der beiden Drei-

<sup>3)</sup> H. A. Staab und E. Wehinger, Chem. Ber., im Druck.

Tab. 1 Fortsetzung

Atom	$\underline{x}$		$\underline{y}$		$\underline{z}$	
H(3)	0.1949	13	0.3199	24	0.2583	8
H(4)	0.0910	10	0.0834	22	0.2449	7
H(5)	0.1024	13	-0.1937	23	0.1864	7
H(6)	0.0097	12	-0.4361	24	0.1942	7
H(7)	-0.1420	12	-0.4098	26	0.1745	7
H(8)	-0.2027	12	-0.1471	22	0.1452	7
H(11a)	-0.1087	11	0.4922	22	0.0580	7
H(11b)	-0.2149	11	0.4879	21	0.0755	7
H(12a)	-0.1973	12	0.4274	25	-0.0171	7
H(12b)	-0.2572	15	0.2722	25	0.0107	8
H(13a)	-0.1518	11	0.1596	23	-0.0511	8
H(13b)	-0.1315	10	0.0869	23	0.0079	7
H(14a)	-0.0301	11	0.3686	25	-0.0394	7
H(14b)	-0.0045	12	0.1622	23	-0.0478	7

fachbindungen in **1** und zum Problem der Ausgangsgeometrie synchroner, electrocyclicher Reaktionen<sup>4)</sup> ist die Kenntnis der relativen Lage der Acetylengruppierungen zueinander von Bedeutung. Zur Klärung der zu erwartenden Deformation der ge-



spannten Molekel wurde eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Ferner ist diese Arbeit ein Glied in einer Reihe weiterer Strukturermittlungen von Zwölfringssystemen<sup>5)</sup>.

<sup>4)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969).

<sup>5)</sup> H. Irgartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, *Chem. Ber.* **103**, 1119 (1970).

## Ergebnisse

Die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter stehen zusammen mit ihren geschätzten Standardabweichungen (e.s.d.) in Tab. 1 und Tab. 2. Die experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel und ihre e.s.d. zeigt Tab. 3. Die gemittelten Standardabweichungen für die C—C-Bindungslängen betragen  $0.002_6$  Å, für die C—H-Bindungen  $0.02$  Å. Für die C—C—C-, C—C—H- und H—C—H-Bindungswinkel haben sie die Werte  $0.17^\circ$ ,  $1.0^\circ$ ,  $1.4^\circ$ . Legt man senkrecht zur Biphenylbindung eine zweizählige Achse, so ist diese Symmetriebeziehung auf das Molekül anwendbar (außer auf C(12) und C(13) mit den darangebundenen Wasserstoffatomen sowie H(11a) und H(14a)). Die auf diese Weise gemittelten „chemisch äquivalenten“ Bindungslängen und -winkel zeigt Abbild. 1. Die Abweichungen vom Mittelwert, die Tab. 3 entnommen werden können, liegen für die C—C-Bindungslängen und die C—C—H-, H—C—H-Bindungswinkel im Bereich der Standardabweichungen  $\sigma$  und haben im Mittel die Werte:  $0.002_5$  Å,  $0.7_5^\circ$  und  $1.5^\circ$ ; für die C—C—C-Bindungswinkel dagegen mit einem Mittelwert von  $0.6^\circ$  überschreiten sie teilweise signifikant die dreifache Standardabweichung.

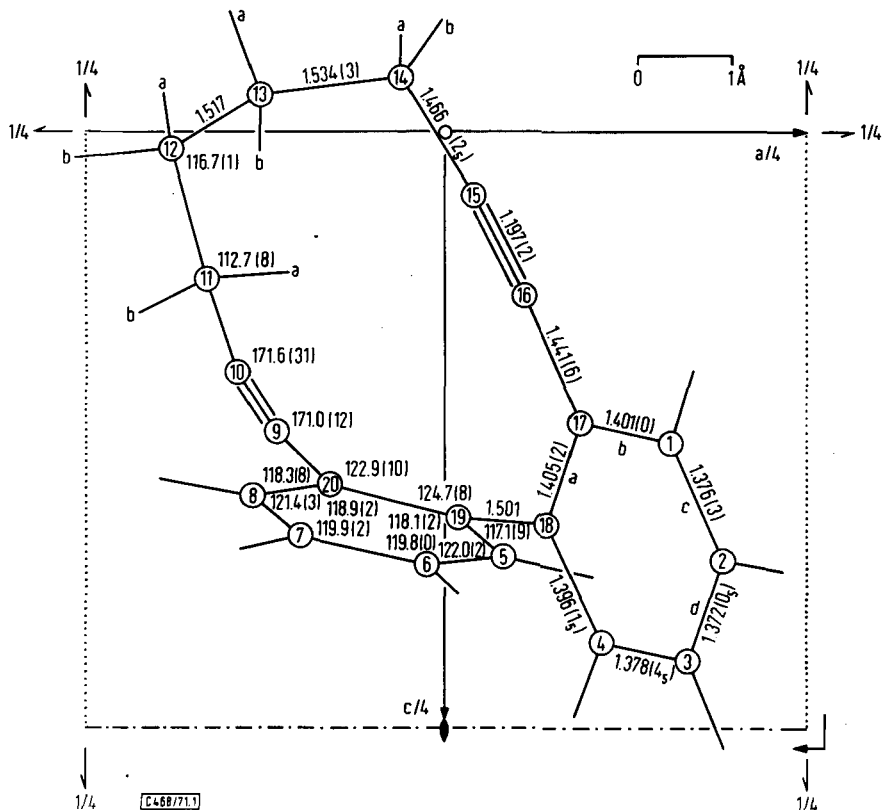


Abbildung 1. In die Projektion entlang  $b$  sind die nach Symmetrie 2 gemittelten Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) eingetragen. In Klammern stehen die Abweichungen vom Mittelwert ( $\times 10^3$  für die Bindungslängen und  $\times 10$  für die Bindungswinkel)

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

Atom	$\underline{u}_{11}$	$\underline{u}_{22}$	$\underline{u}_{33}$	$\underline{u}_{12}$	$\underline{u}_{23}$	$\underline{u}_{13}$	$\sigma$	Atom	$\underline{u}^2$	$\sigma$
C(1)	469	621	784	15	22	11	10	H(1)	355	58
C(2)	467	680	990	19	-129	13	12	H(2)	532	61
C(3)	482	783	724	14	-215	12	10	H(3)	515	62
C(4)	419	706	537	11	-81	10	8	H(4)	322	49
C(5)	500	544	524	12	64	9	9	H(5)	311	54
C(6)	745	488	595	13	116	10	11	H(6)	310	53
C(7)	730	492	579	13	71	10	11	H(7)	349	57
C(8)	508	560	500	11	44	9	9	H(8)	272	48
C(9)	347	538	491	9	1	8	7	H(11a)	397	49
C(10)	409	518	547	11	4	9	8	H(11b)	360	49
C(11)	557	509	644	12	95	9	10	H(12a)	374	52
C(12)	606	656	661	13	175	11	10	H(12b)	583	60
C(13)	578	642	542	12	-8	10	9	H(13a)	349	53
C(14)	597	592	452	11	1	10	9	H(13b)	287	47
C(15)	453	459	501	10	11	8	8	H(14a)	243	51
C(16)	404	461	559	11	28	8	8	H(14b)	396	51

Tab. 2 Fortsetzung

Atom	$\mu_{11}$	$\sigma_{11}$	$\mu_{22}$	$\sigma_{22}$	$\mu_{33}$	$\sigma_{33}$	$\mu_{12}$	$\sigma_{12}$	$\mu_{23}$	$\sigma_{23}$	$\mu_{13}$	$\sigma_{13}$	
C(17)	351	8	484	9	541	9	10	18	8	-25	8	23	7
C(18)	320	8	499	9	473	9	9	38	7	-46	8	8	7
C(19)	410	9	477	10	331	9	9	34	8	5	7	17	7
C(20)	407	9	468	9	356	9	9	-6	8	6	7	-3	8

**Molekülkonformation**

Im Kristall nimmt die Verbindung **1** die Molekularsymmetrie  $I$  ein. Wenn wir jedoch den Biphenylteil und den  $C-C\equiv C-C$ -Bereich bis zu den Kohlenstoffatomen C(11) und C(14) ohne die Substituenten an letzteren Atomen betrachten, so läßt sich die

Tab.3 Experimentell bestimmte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) von **1** und ihre Standardabweichungen  $\sigma$

Bindungslängen			$\sigma$	Bindungslängen			$\sigma$	Mittelwerte	Abweichungen v. Mittelwert
C(1)-C(17)	1.401	2		C(8)-C(20)	1.401	2	1.401	0.0	
C(4)-C(18)	1.397	2		C(5)-C(19)	1.394	2	1.396	0.001 <sub>5</sub>	
C(1)-C(2)	1.379	3		C(7)-C(8)	1.373	3	1.376	0.003	
C(3)-C(4)	1.382	3		C(5)-C(6)	1.373	3	1.378	0.004 <sub>5</sub>	
C(2)-C(3)	1.371	3		C(6)-C(7)	1.372	3	1.372	0.000 <sub>5</sub>	
C(17)-C(18)	1.403	2		C(19)-C(20)	1.407	2	1.405	0.002	
C(16)-C(17)	1.447	2		C(20)-C(9)	1.435	2	1.441	0.006	
C(15)-C(16)	1.199	2		C(9)-C(10)	1.195	2	1.197	0.002	
C(14)-C(15)	1.463	3		C(10)-C(11)	1.468	3	1.466	0.002 <sub>5</sub>	
C(13)-C(14)	1.537	3		C(11)-C(12)	1.531	3	1.534	0.003	
C(12)-C(13)	1.517	3							
C(18)-C(19)	1.501	2							
C(1)-H(1)	1.00	2		C(8)-H(8)	1.03	2			
C(2)-H(2)	0.99	2		C(7)-H(7)	0.95	2			
C(3)-H(3)	1.01	2		C(6)-H(6)	0.94	2			
C(4)-H(4)	1.03	2		C(5)-H(5)	0.97	2			
C(14)-H(14a)	1.00	2		C(11)-H(11a)	1.07	2	1.00 $\pm$ 0.03		
C(14)-H(14b)	0.98	2		C(11)-H(11b)	1.02	2			
C(13)-H(13a)	0.96	2		C(12)-H(12a)	0.94	2			
C(13)-H(13b)	1.01	2		C(12)-H(12b)	1.09	2			

Tab.3 Fortsetzung

Bindungswinkel	$\sigma$	Bindungswinkel	$\sigma$	Mittel- werte	Abwei- chung. v. Mittel-		
C(1)-C(17)-C(18)	118.7	2	C(8)-C(20)-C(19)	119.1	1	118.9	0.2
C(4)-C(18)-C(17)	118.3	1	C(5)-C(19)-C(20)	117.9	2	118.1	0.2
C(2)-C(1)-C(17)	121.7	2	C(7)-C(8)-C(20)	121.1	2	121.4	0.3
C(3)-C(4)-C(18)	121.8	2	C(6)-C(5)-C(19)	122.1	2	122.0	0.1 <sub>5</sub>
C(1)-C(2)-C(3)	119.7	2	C(6)-C(7)-C(8)	120.0	2	119.9	0.1 <sub>5</sub>
C(2)-C(3)-C(4)	119.8	2	C(5)-C(6)-C(7)	119.8	2	119.8	0.0
C(1)-C(17)-C(16)	117.5	2	C(8)-C(20)-C(9)	119.0	1	118.3	0.7 <sub>5</sub>
C(4)-C(18)-C(19)	116.2	1	C(5)-C(19)-C(18)	118.0	1	117.1	0.9
C(16)-C(17)-C(18)	123.8	1	C(9)-C(20)-C(19)	121.9	1	122.9	0.9 <sub>5</sub>
C(17)-C(18)-C(19)	125.4	1	C(18)-C(19)-C(20)	123.9	1	124.7	0.7 <sub>5</sub>
C(15)-C(16)-C(17)	172.2	2	C(10)-C(9)-C(20)	169.8	2	171.0	1.2
C(14)-C(15)-C(16)	174.6	2	C(9)-C(10)-C(11)	168.5	2	171.6	3.0 <sub>5</sub>
C(13)-C(14)-C(15)	113.4	2	C(10)-C(11)-C(12)	111.9	2	112.7	0.7 <sub>5</sub>
C(12)-C(13)-C(14)	116.7	2	C(11)-C(12)-C(13)	116.6	2	116.7	0.0 <sub>5</sub>
C(17)-C(1)-H(1)	117	1	C(20)-C(8)-H(8)	120	1	119	1.5
C(2)-C(1)-H(1)	121	1	C(7)-C(8)-H(8)	119	1	120	1
C(1)-C(2)-H(2)	119	1	C(8)-C(7)-H(7)	118	1	119	0.5
C(3)-C(2)-H(2)	122	1	C(6)-C(7)-H(7)	122	1	122	0
C(2)-C(3)-H(3)	121	1	C(7)-C(6)-H(6)	121	1	121	0
C(4)-C(3)-H(3)	119	1	C(5)-C(6)-H(6)	119	1	119	0
C(3)-C(4)-H(4)	121	1	C(6)-C(5)-H(5)	120	1	121	0.5
C(18)-C(4)-H(4)	117	1	C(19)-C(5)-H(5)	118	1	118	0.5
C(15)-C(14)-H(14a)	110	1	C(10)-C(11)-H(11a)	106	1	108	2
C(15)-C(14)-H(14b)	105	1	C(10)-C(11)-H(11b)	108	1	107	1.5
C(13)-C(14)-H(14a)	109	1	C(12)-C(11)-H(11a)	112	1	111	1.5
C(13)-C(14)-H(14b)	109	1	C(12)-C(11)-H(11b)	111	1	110	1

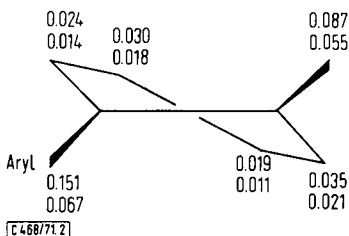


Tab.3 Fortsetzung

Bindungswinkel	$\sphericalangle$	Bindungswinkel	$\sphericalangle$	Mittel- werte	Abwei- chung. v. Mittel- w.		
C(14)-C(13)-H(13a)	107	1	C(11)-C(12)-H(12a)	106	1	107	0,5
C(14)-C(13)-H(13b)	107	1	C(11)-C(12)-H(12b)	108	1	108	0,5
C(12)-C(13)-H(13a)	109	1	C(13)-C(12)-H(12a)	111	1	110	1
C(12)-C(13)-H(13b)	108	1	C(13)-C(12)-H(12b)	108	1	108	0
H(14a)-C(14)-H(14b)	110	1	H(11a)-C(11)-H(11b)	106	1	108	2
H(13a)-C(13)-H(13b)	109	1	H(12a)-C(12)-H(12b)	107	1	108	1

Symmetrieoperation 2 anwenden. Die Ausnahmestellung von C(12) und C(13) wird bei der Besprechung der C—C—H-Diederwinkel diskutiert (s. auch Abbild. 4). Bei der Symmetrisierung des erwähnten Molekülbereichs verläuft die zweizählige Achse parallel dem Vektor  $V = V(C(19)-C(18)) \times N$ .  $V(C(19)-C(18))$  ist der Vektor von C(19) nach C(18) und N die Senkrechte auf die beste Ebene durch alle C-Atome außer C(12) und C(13). Die Orientierung dieser Ebene im rechtwinkligen *LMN*-Achsenystem bezogen auf  $a^*$ ,  $b^*$  und  $c^*$  und alle Atomkoordinaten in diesem System stehen in Tab. 4. Die Unterschiede  $\Delta l$ ,  $\Delta m$  und  $\Delta n$  zwischen den *LMN*-Koordinaten des beobachteten und symmetrisierten Moleküls finden sich in Tab. 5. Für den relativ starren Biphenylteil weichen die experimentell bestimmten *L*-, *M*- und *N*-Koordinaten der C-Atome von den durch Symmetrisierung bestimmten im Mittel um 0,030, 0,025 und 0,057 Å ab, während im Acetylteil diese Werte im allgemeinen ansteigen (Durchschnittswerte: 0,060, 0,081 und 0,056 Å) und zwar in Richtung des Molekülteils zunehmend, der nicht der Symmetrie 2 gehorcht. Abweichungen ähnlicher Größenordnung finden sich auch an anderen Verbindungen<sup>6)</sup>, bei denen die Symmetrisierung auf die Gesamtmolekel angewandt werden kann.

Die „achterförmige“ Verdrillung des Zwölfringes wirkt sich auf die Planarität der ankondensierten Benzolringe aus, die in Richtung auf eine Twistform hin (Abbild. 2) deformiert werden. Legt man eine Ebene durch die beiden  $sp^2$ -Kohlenstoffatome, die sowohl dem Zwölfring als auch einem Benzolring angehören, und dem Zentrum der jeweiligen Benzolringe, so sind die *N*-Koordinaten (Abbild. 2) ein Maß für die Ver-



Abbild. 2. Abweichungen (Å) der C-Atome von den Ebenen durch die Mittelpunkte der Benzolringe und durch C(19) und C(20) (1. Zeile) bzw. C(17) und C(18) (2. Zeile)

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\text{\AA}$ ) von **1** in einem *LMN*-Achsenystem, das auf alle Kohlenstoffatome außer C(12) und C(13) bezogen ist. Der Schwerpunkt und die kovarianten Komponenten des *LMN*-Systems werden angegeben

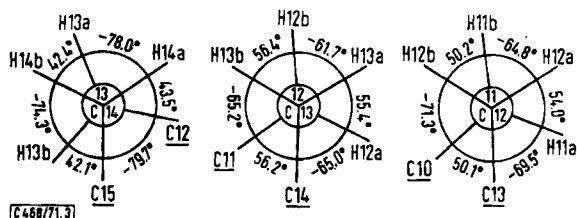
Schwerpunkt				$x_1$	$x_2$	$x_3$	
$x = 0.00632$	<b>L</b>	-7.73807		-6.23731		6.23393	
$y = 0.12021$	<b>M</b>	-9.86803		1.39186		-18.37230	
$z = 0.13208$	<b>N</b>	-8.44292		4.08981		15.75990	
Atom	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	Atom	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
C(1)	-2.770	-1.074	-0.256	C(8)	2.954	0.640	0.401
C(2)	-2.928	-2.318	0.319	C(7)	3.787	-0.221	-0.268
C(3)	-1.827	-3.004	0.764	C(6)	3.271	-1.330	-0.890
C(4)	-0.569	-2.455	0.612	C(5)	1.927	-1.595	-0.806
C(18)	-0.378	-1.199	0.030	C(19)	1.046	-0.752	-0.130
C(17)	-1.507	-0.485	-0.399	C(20)	1.574	0.410	0.463
C(16)	-1.452	0.850	-0.954	C(9)	0.732	1.393	1.085
C(15)	-1.500	2.001	-1.288	C(10)	0.019	2.295	1.407
C(14)	-1.457	3.428	-1.605	C(11)	-0.923	3.415	1.516
C(13)	-0.325	4.178	-0.888	C(12)	-0.569	4.557	0.560
H(1)	-3.557	-0.564	-0.599	H(8)	3.367	1.450	0.878
H(2)	-3.848	-2.681	0.420	H(7)	4.719	-0.054	-0.246
H(3)	-1.918	-3.901	1.213	H(6)	3.831	-1.949	-1.324
H(4)	0.277	-2.960	0.913	H(5)	1.553	-2.383	-1.238
H(14a)	-2.336	3.856	-1.379	H(11a)	-1.892	3.013	1.326
H(14b)	-1.300	3.469	-2.572	H(11b)	-0.934	3.734	2.481
H(13a)	-0.164	4.981	-1.392	H(12a)	-1.270	5.178	0.625
H(13b)	0.500	3.595	-0.930	H(12b)	0.335	5.043	0.934

Tab. 5. Unterschiede in den *LMN*-Atomkoordinaten ( $\text{\AA}$ ) des beobachteten und symmetrierten **1**. Die beobachteten Werte wurden einem *LMN*-Achsenystem entnommen, das durch Drehung des Achsenystems in Tab. 4 entstand, so daß die zweizählige Achse, die parallel  $-0.44764 \mathbf{L} + 1.42388 \mathbf{M}$  lag, dann parallel **M** verlief

1. Hälfte	2. Hälfte	$\Delta l_I = \Delta l_{II}$	$\Delta m_I = -\Delta m_{II}$	$\Delta n_I = \Delta n_{II}$
C(1)	C(8)	0.023	-0.040	0.073
C(2)	C(7)	0.030	-0.007	0.025
C(3)	C(6)	0.039	0.034	-0.063
C(4)	C(5)	0.041	0.036	-0.097
C(18)	C(19)	0.026	0.0	-0.050
C(17)	C(20)	0.021	-0.035	0.032
C(16)	C(9)	-0.007	-0.069	0.065
C(15)	C(10)	-0.062	-0.087	0.060
C(14)	C(11)	-0.110	-0.086	-0.044
H(1)	H(8)	0.042	-0.077	0.139
H(2)	H(7)	0.005	-0.031	0.087
H(3)	H(6)	0.036	0.069	-0.056
H(4)	H(5)	0.072	0.084	-0.163
H(14b)	H(11b)	0.015	0.071	-0.046
C(13)	C(12)	0.884	0.217	-0.164
H(14a)	H(11a)	-0.987	-0.469	-0.027
H(13a)	H(12a)	0.839	0.260	-0.383
H(13b)	H(12b)	1.693	0.715	0.002

twistung der Benzolkerne. Die Sechsring-Kohlenstoffatome weichen durchschnittlich  $0.022 \text{ \AA}$ , die Substituenten im Mittel  $0.090 \text{ \AA}$  von der jeweiligen Ebene ab. Auswirkungen der Konformation eines Gesamtmoleküls auf die Planarität in ihm vorkommender Benzolringe wurden auch an anderen Beispielen gezeigt<sup>6)</sup>.

Im aliphatischen Teil des Moleküls stehen alle  $\text{CH}_2$ -Gruppen auf Lücke zueinander und nehmen, wie aus den Newman-Projektionen in Abbild. 3 hervorgeht, *gauche*-Konformationen ein. Die Torsionswinkel betragen für  $\text{C}(15) - \text{C}(14) - \text{C}(13) - \text{C}(12)$ ,  $\text{C}(14) - \text{C}(13) - \text{C}(12) - \text{C}(11)$  und  $\text{C}(13) - \text{C}(12) - \text{C}(11) - \text{C}(10)$ :  $-79.7^\circ$ ,  $+56.2^\circ$  und  $+50.1^\circ$ . (Die Vorzeichen beziehen sich auf das *S*-Konformere<sup>7)</sup>.) Wir sehen jetzt auch, warum die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der vom übrigen Molekül eingenommenen zweizähligen Symmetrie nicht gehorchen. Diese würde für  $\text{C}(14) - \text{C}(13) - \text{C}(12) - \text{C}(11)$  einen Torsionswinkel von  $120^\circ$  erfordern, also eine energetisch ungünstige, verdeckte Konformation mit C(14) über H(12a), H(13b) über C(11) und H(13a) über H(12b). Diese Form mit Symmetrie 2 wird jedoch bei Umklappvorgängen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in Lösung als Zwischenstufe eingenommen, wenn man voraussetzt, daß auch außerhalb des Kristallverbandes die verdeckte Form keinen Grundzustand darstellt. Da das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}^{1b)}$  von **1** und von an C(12) und C(13) deuteriertem **1** bei Raumtemperatur keinen Unterschied der Protonen an C(11) (bzw. C(12)) und C(14) (bzw. C(13)) erkennen läßt, erfolgt das Umklappen so schnell, daß es in der Zeitskala der Kernresonanz nicht wahrgenommen werden kann.



Abbild. 3. Newman-Projektionen der Methylenkette

Durch die Biphenyl- und die  $\text{CH}_2$ -Gruppen werden die beiden  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen in einer gekreuzten Anordnung mit einem Winkel von  $47.6^\circ$  fixiert (s. Formelbild). Die Verbindungslinien zwischen den Endpunkten der  $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ -Systeme  $\text{C}(11) - \text{C}(14)$  und  $\text{C}(20) - \text{C}(17)$  bilden einen Winkel von  $65.7^\circ$ .

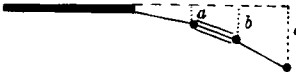
Beide Dreifachbindungssysteme sind nicht linear, sondern nehmen eine *cisoide* Konfiguration ein, die dadurch entsteht, daß die  $\pi$ -Elektronen der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung, die von den beiden Klammern zusammengedrückt werden, sich abstoßen. Vergleicht man den Mittelpunktsabstand der Dreifachbindungen von  $3.034 \text{ \AA}$  mit der Summe der

<sup>6)</sup> H. Irgartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **103**, 1132 (1970).

<sup>7)</sup> Zur Definition der Konformation und des Vorzeichens siehe R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, Experientia [Basel] **12**, 81 (1956), und W. Klyne und V. Prelog, ebenda **16**, 521 (1960).

$\pi$ -Wirkungsradien dieses Bindungstyps ( $3.2 \text{ \AA}^8$ ), so wird ersichtlich, daß dem Molekül erhebliche Spannung innewohnt. Verdeutlicht wird diese Tatsache weiterhin durch die Abweichungen der Acetylen-Gruppen aus der Ebene durch die C-Atome des jeweils zugehörigen Benzolrings. Wie Tab. 6 zeigt, wächst mit zunehmender Entfernung vom Benzolkern der Abstand der Substituenten von jener Ebene bis zu Maximalwerten von  $0.591 \text{ \AA}$  für C(14) und  $1.043 \text{ \AA}$  für C(11) an. Im 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin<sup>9)</sup> weichen die in paralleler Anordnung fixierten Dreifachbindungen in eine *transoide* Stellung aus, da dieses System nur auf *einer* Seite eine Klammer besitzt. Wenn es auch aus dem Grundzustand von **1** zu keinem synchronen  $[2\pi_s + 2\pi_a]$ -Prozeß kommen kann, weil dieser für überkreuzte Dreifachbindungssysteme thermisch nicht erlaubt ist<sup>10,11)</sup>, so wurde doch gezeigt, daß in Gegenwart von Eisencarbonylen transannulare Reaktionen so eng benachbarter Dreifachbindungen eintreten<sup>1b)</sup>.

Tab. 6. Abweichungen ( $\text{\AA}$ ) der  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ -Atome aus der Ebene des zugehörigen Benzolringes

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
			
C( 9)	0.112	C(10) 0.420	C(11) 1.043 $\text{\AA}$
C(16)	0.076	C(15) 0.271	C(14) 0.591 $\text{\AA}$

Als Folge der Abspreizung der beiden Substituenten an der Biphenylgruppe ist deren Achse C(2)–C(18)–C(19)–C(7) nach außen gebogen (Winkel zwischen C(19)–C(7) und C(18)–C(2):  $192.8^\circ$ ). Der Winkel von  $58.3^\circ$  zwischen den Senkrechten N auf beiden Ebenen durch die jeweiligen Ring-C-Atome kennzeichnet die gegenseitige Verdrillung der Benzolringe.

Die Gesamtmolekel, ein „achterförmig“ verdrillter Zwölfring mit überkreuzt angeordneten Dreifachbindungen und ankondensierten Benzolkernen ist asymmetrisch. Im Kristall liegt auf Grund des Symmetriezentrums ein Racemat vor.

### Bindungslängen und -winkel

Eine Mittelung der Benzolbindungslängen nach der Symmetrie 6 ergibt einen Streuwert von  $0.013 \text{ \AA}$ , der eindeutig außerhalb der Fehlergrenze für die C–C-Bindungslängen liegt. Mittelt man die beiden Benzolringe zunächst nach Symmetrie 2 (s. Kapitel „Ergebnisse“) und anschließend nach Symmetrie *m*, so haben die sich daraus ergebenden Streuwerte für die Bindungen a, b, c, d (s. Abbild. 1) ( $0.002$ ,  $0.003$ ,  $0.004$ ,  $0.001 \text{ \AA}$ ) die Größenordnung der Standardabweichungen. Ein Vergleich dieser der-

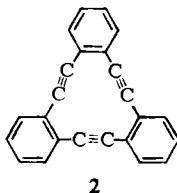
<sup>8)</sup> Vgl. G. Briegleb, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. III/1, S. 545, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>9)</sup> A. E. Jungk, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970; A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt †, Chem. Ber. **104**, 3272 (1971).

<sup>10)</sup> Vgl. hierzu R. B. Woodward und R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. **1**, 17 (1968); s. auch l. c.<sup>4)</sup>.

<sup>11)</sup> A. Nissen, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970.

artig gemittelten Bindungslängen mit den entsprechenden Größen von 5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (**2**)<sup>5)</sup> zeigt in Größe und Gang gute Übereinstimmung: a: 1.405 (1.408)\*, b: 1.398 (1.394), c: 1.377 (1.377), d: 1.372 Å (1.374 Å).



Auch hier bestätigt sich der Befund<sup>6)</sup>, daß die mit Kohlenstoffatomen substituierten aromatischen C-Atome die längste Bindung im Benzolring haben, was sich unter anderem mit unterschiedlicher Hybridisierung im Vergleich zu den mit H-Atomen substituierten Atomen erklären läßt. Stellt man die  $sp^2$ - $sp^2$ -Bindung zwischen zwei Benzolkernen in Molekülen mit verdrillten Biphenylgruppen gegenüber, so ist sie in **1** (1.501 Å) länger als der Mittelwert der entsprechenden Bindungen in Hexa-*m*-phenylen (1.487 Å)<sup>6)</sup> und der aus Elektronenbeugungsuntersuchungen gewonnene Wert für Biphenyl (1.489 Å)<sup>12)</sup>. Dieser Unterschied dürfte zum größten Teil auf die geringere Konjugationsenergie der aromatischen  $\pi$ -Elektronen zurückzuführen sein, deren Ursache im größeren Verdrillungswinkel der Benzolringebenen von 58.3° gegenüber 32.6° und 42° obiger Verbindungen zu suchen ist. Weiterhin hat vermutlich die durch die intramolekularen Wechselwirkungen erzeugte Abweichung der Winkel an C(18) und C(19) vom Idealwert 120° und die dadurch hervorgerufene Hybridisierungsänderung einen Einfluß auf diese Bindungslänge. Berechnungen am isolierten Biphenyl<sup>13)</sup> zeigen ebenfalls, daß bei Vergrößerung des Diederwinkels über den des errechneten Minimums (35°) hinaus eine Verlängerung der Biphenylbindung eintritt, wenn auch der dort ermittelte Wert von 1.52 Å für 60° den von **1** überschreitet. Da sich aus den in der Literatur<sup>14)</sup> beschriebenen Verbindungen mit Biphenylgruppen keine eindeutige Beziehung zwischen dem Diederwinkel der beiden Benzolringebenen und der Länge der Bindung zwischen beiden ergibt, sind weitere Untersuchungen an reinen Kohlenwasserstoffen mit Biphenylgruppen verschiedenen Verdrillungsgrades vonnöten. Die gemittelte Länge von 1.441 Å für die  $sp^2$ - $sp$ -Bindung in **1** stimmt mit der von 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin<sup>9)</sup> genau überein. Die Differenz zum entsprechenden Wert in **2** (1.434 Å) mag auf die unterschiedlichen Konjugationsmöglichkeiten und sterischen Spannungen zurückzuführen sein. Die gemittelte Länge der Dreifachbindung (1.197 Å) unterscheidet sich nicht signifikant von den entsprechenden Werten der beiden oben erwähnten Verbindungen (1.191 und 1.192 Å). Diese röntgenographisch gemessenen Längen sind jedoch gegenüber neueren aus spektroskopischen Messungen und Elektronenbeugungs-Untersuchungen gewonnenen Wer-

\*) In Klammern stehen die Werte der Vergleichsverbindung **2**.

<sup>12)</sup> O. Bastiansen und M. Traetteberg, *Tetrahedron* [London] **17**, 147 (1962).

<sup>13)</sup> G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli und M. Simonetta, *Molecular Physics* **15**, 339 (1968).

<sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> J. S. McKechnie und I. C. Paul, *J. chem. Soc.* [London] **B 1971**, 918; <sup>14b)</sup> H. H. Sutherland, *Acta crystallogr.* **B 26**, 1217 (1970); <sup>14c)</sup> J. C. J. Bart, ebenda **B 24**, 1277 (1968); <sup>14d)</sup> J. c. 6) und die in <sup>14a)</sup> bis <sup>14d)</sup> angegebenen Literaturstellen.

Tab.7 Einige kurze intramolekulare Kontakte ( $\text{\AA}$ ) in 1

1...3-Abstände	1...4-Abstände	weitere C...C-Abstände	C-H- und H...H-Abstände
C(17)...C(19)	C(4)...C(5)	C(9)...C(16)	C(16)...H(1)
2.581	2.996	3.036	2.56
C(18)...C(20)	C(17)...C(20)	C(10)...C(15)	C(9)...H(8)
2.566	3.322	3.108	2.64
C(4)...C(19)	C(11)...C(14)	C(10)...C(16)	C(15)...H(13b)
2.461	3.167	3.135	2.58
C(5)...C(18)	C(16)...C(19)	C(11)...C(16)	C(10)...H(13b)
2.483	3.079	3.601	2.72
C(16)...C(18)	C(9)...C(18)	C(16)...C(20)	C(9)...H(13b)
2.514	3.010	3.370	2.99
C(9)...C(19)	C(10)...C(13)	C(9)...C(15)	C(15)...H(11a)
2.484	2.988	3.314	2.83
C(1)...C(16)	C(12)...C(15)	C(11)...C(15)	C(9)...H(11a)
2.434	3.289	3.193	3.09
C(8)...C(9)	C(13)...C(16)	C(12)...C(15)	C(14)...H(11a)
2.443	3.515	3.289	2.99
C(13)...C(15)	C(9)...C(12)	C(9)...C(17)	C(14)...H(12a)
2.507	3.461	3.277	2.84
C(10)...C(12)		C(10)...C(14)	C(13)...H(11a)
2.485		3.540	2.95
C(12)...C(14)		C(9)...C(13)	C(12)...H(14a)
2.599		3.573	2.72
C(11)...C(13)			C(11)...H(13b)
2.592			2.84
			C(10)...H(12b)
			2.81
			H(4)...H(5)
			2.57

ten von 1.209 bis 1.218 Å<sup>15)</sup> systematisch verkürzt<sup>16)</sup>. Die Verkürzung der aliphatischen Bindung C(12)–C(13) mit einer Länge von 1.517 Å gegenüber dem Mittelwert der beiden benachbarten aliphatischen Bindungen (1.534 Å) dürfte durch die Aufweitung der Winkel an C(12) und C(13) und der damit verbundenen Beeinflussung des s-Charakters der beiden Atome zu erklären sein.

Sämtliche C–C–C-Winkel im Innern des Zwölfringes werden durch die kurzen transannularen C···C-Kontakte (Tab. 7) beeinflusst. Die stärkste Deformation tritt an den Dreifachbindungs-Winkeln (Tab. 3) ein, die im Mittel um 8.7° aus der linearen Anordnung auf 171.3° verbogen werden. Abweichungen von durchschnittlich nur 1.7° wurden in **2** festgestellt<sup>5)</sup>, die sich auf Packungseffekte zurückführen ließen, während für **1** in der Hauptsache intramolekulare Effekte verantwortlich sind. Die Winkel des Zwölfringes an den Benzolkernen sind im Durchschnitt auf 123.8° aufgeweitet. Als Folge davon haben die beiden jeweils komplementären Winkel einen Mittelwert von 118.1°. Das Mittel der Winkel an den aliphatischen C-Atomen (Tab. 3) beträgt 112.7° und 116.7° und ist somit besonders im zweiten Fall größer als der ideale Tetraederwinkel.

### Intramolekulare Abstände

Die Aufweitung der C–C–C-Winkel im Zwölfring bringt es mit sich, daß die 1···3-Abstände (Tab. 7) an den Benzolkernen innerhalb des Ringes um durchschnittlich 0.08 Å weiter sind als außerhalb. Das gleiche gilt für die 1···4-Abstände: C(17)···C(20) 3.322 Å gegenüber C(4)···C(5) 2.996 Å. Überraschend ist die Tatsache, daß der Abstand der beiden Enden der Acetylengruppen auf Seiten der „aliphatischen Klammer“ mit C(11)···C(14): 3.167 Å *kürzer* ist als der der „aromatischen Klammer“ mit C(17)···C(20): 3.322 Å. Die Erklärung dafür ist in der Konformation des aliphatischen Molekülteils zu suchen. Wie wir gesehen haben, können die CH<sub>2</sub>-Gruppen auf Grund der sterischen Bedingung, sich gegenseitig auf Lücke anzuordnen, nicht die der Symmetrie 2 entsprechende Konformation einnehmen, die einen optimalen Abstand ergäbe. Durch die Folge der auftretenden *gauche*-Stellungen an der Butylenkette kommt dann der nahe C(11)···C(14)-Kontakt zustande. Besonders hervorgehoben seien noch die Abstände der sich gegenüberliegenden sp-Kohlenstoffatome: C(9)···C(16): 3.036 und C(10)···C(15): 3.108 Å. Diese, die oben erwähnten und einige weitere in Tab. 7 aufgeführten C···C-Abstände sind zwar kürzer als die Summe der jeweiligen van der Waals-Radien, stellen aber keine Extremwerte intramolekularer Abstände dar, wenn man sie mit Minimalwerten anderer Verbindungen vergleicht, etwa: Penta-*m*-phenylen (2,801 Å)<sup>6)</sup> oder [2.2]-Paracyclophan (2.75 Å<sup>17)</sup>). Da sich offenbar die Spannung auf den ganzen Zwölfring verteilen kann, ist diese Verbindung relativ stabil.

15) 15a) *M. Tanimoto, K. Kuchitsu und Y. Morino*, Bull. chem. Soc. Japan **44**, 386 (1971); 15b) *Y. Morino, K. Kuchitsu, T. Fukuyama und M. Tanimoto*, Acta crystallogr. [Copenhagen] Supplement, **A 25**, 127 (1969).

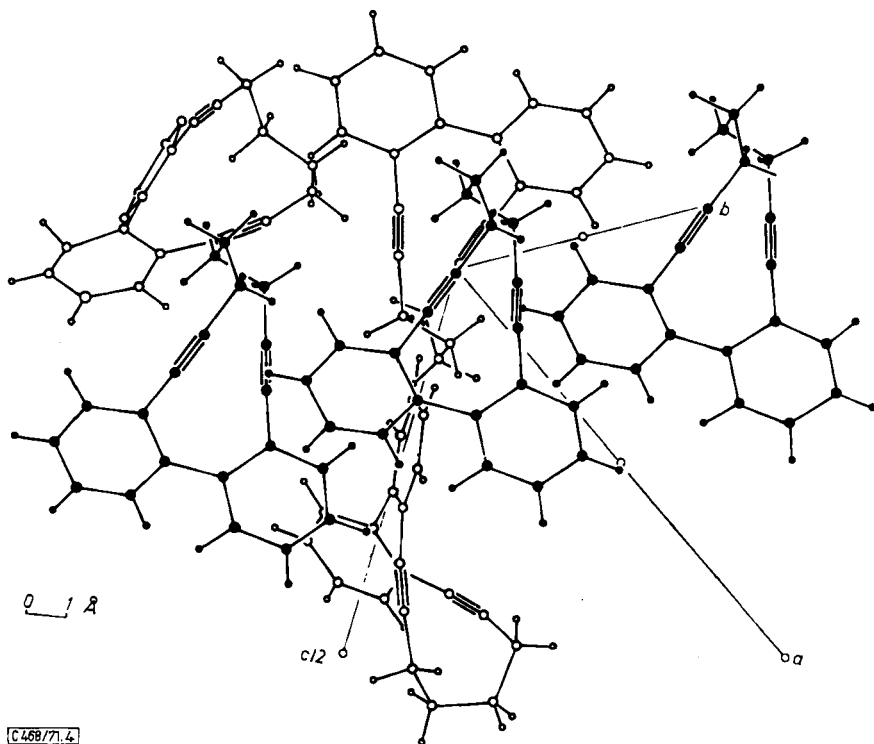
16) Diskussionen über die Ursachen finden sich in folgenden Literaturstellen: 16a) *P. Coppens*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 24**, 1272 (1968), und **A 25**, 180 (1969); 16b) *H. Irrgartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt*, J. chem. Soc. [London] **B 1970**, 497; 16c) l. c. 9).

17) *K. Lonsdale, H. J. Milledge und K. V. K. Rao*, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. **A 255**, 82 (1960).

H(13b) hat als einziges Proton *drei* nahe Kontakte zu  $sp$ -Kohlenstoffatomen (H(13b)  $\cdots$  C(15): 2.58, H(13b)  $\cdots$  C(10): 2.72 und H(13b)  $\cdots$  C(9): 2.99 Å), deren Auswirkungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wegen des schnellen Umklappens der aliphatischen Klammer in Lösung nicht zu erkennen ist.

### Packung der Moleküle im Kristall

Über das Symmetriezentrum im Ursprung in Beziehung stehende Molekülpaare sind entlang der  $b$ -Achse gestapelt (Abbild. 4). Ein Nachbarstapel wird durch die  $b$ -Gleitspiegelebene entlang  $a$  erzeugt, deren Moleküle durch die Versetzung um  $b/2$  mit den Ausgangsmolekülen verzahnt sind. Ein weiterer Stapel steht über die zwei-zählige Achse, die parallel  $b$  verläuft, mit dem Originalstapel in Beziehung. Das  $R$ - und  $S$ -Molekül des über das Symmetriezentrum verknüpften Enantiomeren-Paares werden durch die  $\text{CH}_2$ -Brücken derart miteinander verzahnt, daß letztere sich jeweils in die zentrale Region des gegenüberliegenden Zwölfrings einfügen (s. Abbild. 4).



Abbild. 4. Packungsdiagramm mit Blickrichtung senkrecht zur Ebene durch alle C-Atome des Moleküls

Die intermolekularen Abstände, die in Tab. 8 aufgeführt sind, zeigen keine ungewöhnlichen Werte. Der gehäufte Kontakt der  $sp$ -C-Atome zu H-Atomen und der kürzeste intermolekulare C  $\cdots$  H-Abstand von 2.63 Å weisen darauf hin, daß sich die Acetylenbindung bevorzugt mit Protonen als Nachbarn umgibt.



Tab.8 Intermolekulare Abstände ( $\text{\AA}$ ). Als Grensradien wurden für C 1.85 und für H 1.30  $\text{\AA}$  festgesetzt.

$A_{000}^{*})$	$B_{\bar{1}10}$		$A_{000}$	$C_{000}$	
C(8)	C(10)	3.59	C(6)	C(6)	3.46
C(9)	H(11b)	3.07	C(20)	H(4)	2.78
C(10)	H(11b)	3.09	C(19)	H(4)	2.89
H(8)	H(11b)	2.37			
	$B_{\bar{1}00}$			$A_{010}$	
C(10)	H(8)	2.63	C(10)	H(7)	3.04
C(11)	H(8)	2.93	C(2)	H(6)	3.06
C(9)	H(8)	3.14	C(1)	H(6)	3.09
	$A_{0\bar{1}0}$			$\bar{A}_{010}$	
C(7)	C(11)	3.56	C(15)	H(14a)	3.00
C(7)	C(10)	3.63	C(14)	H(11a)	3.04
C(6)	C(1)	3.64	C(12)	H(1)	3.11
			H(1)	H(12a)	2.26
			H(14a)	H(11a)	2.40
	$B_{0\bar{1}0}$				
C(4)	C(2)	3.69			
C(4)	H(2)	2.75			
C(3)	H(2)	2.83			
C(18)	H(2)	3.13			
	$\bar{A}_{000}$				
C(16)	C(13)	3.65			
C(15)	C(14)	3.70			
C(19)	H(14b)	3.04			
C(20)	H(14b)	3.05			
C(15)	H(14b)	3.11			
C(16)	H(14b)	3.11			
C(15)	H(13b)	3.13			

\* Koordinaten äquivalenter Lagen Symbol

$\underline{x}$                        $\underline{y}$                        $\underline{z}$                       A

$-\underline{x}$                        $-\underline{y}$                        $-\underline{z}$                        $\bar{A}$

$0,5-\underline{x}$                        $0,5+\underline{y}$                        $\underline{z}$                       B

$-\underline{x}$                        $\underline{y}$                        $0,5-\underline{z}$                       C

$A_{pqr}$  bezeichnet die Koordinaten

$p+\underline{x}$ ,  $q+\underline{y}$ ,  $r+\underline{z}$  bezogen auf die Achsen

$\underline{a}$ ,  $\underline{b}$ ,  $\underline{c}$ .

Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. *H. A. Staab* für die Anregung und Förderung dieser Arbeit. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und der *Stiftung Volkswagenwerk*, Hannover, danke ich sehr für ihre Unterstützung. Herrn *Rodewald* gilt mein Dank für die Hilfe bei der Durchführung der Messungen und für das Zeichnen der Abbildungen.

## Beschreibung der Versuche

Die Kristalle, farblose, rhombische Prismen vom Schmp. 119–120°, wurden uns dankenswerterweise von Dr. *A. Nissen*, Heidelberg, zur Verfügung gestellt. Die Gitterkonstanten (Tab. 9) wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus 51 Reflexen hoher Ordnung ( $2\Theta > 46^\circ$ ), die mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung auf einem Siemens-Diffraktometer vermessen worden waren, bestimmt.

Tab. 9. Kristallographische Konstanten von **1**,  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ ; Mol.-Gew. 256.4; Schmp. 119–120°

$a = 15.117 \text{ \AA}$	$\sigma(a) = 0.002 \text{ \AA}$
$b = 7.587$	$\sigma(b) = 0.0009$
$c = 24.996$	$\sigma(c) = 0.004$

Auslöschungen:  $0kl$  für  $k$  ungerade,  $h0l$  für  $l$  ungerade,  $h k 0$  für  $h + k$  ungerade.

Raumgruppe:  $Pbcn$

$V = 2867.0 \text{ \AA}^3$ ;  $D_{\text{ber}} = 1.19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  für  $Z = 8$

$F(000) = 1088$ ;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.72 \text{ cm}^{-1}$

Molekularsymmetrie: 1

Die Intensitäten ermittelten wir mit einem entlang  $b^*$  justierten Kristall der Abmessungen  $0.44 \times 0.32 \times 0.31 \text{ mm}^3$ , bis zu einem Bereich von  $\sin \Theta/\lambda \leq 0.66$  mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Ein unabhängiger Satz von Reflexen wurde nach dem Differenzfilter-Verfahren mit einer Schrittgeschwindigkeit von  $0.24 \text{ Sek./}0.02^\circ$  in  $2\Theta$  vermessen. Die angepaßten Differenzfilter bestanden aus Zirkon- und Yttrium-Metall. Das Diffraktometer wurde on line von einem Siemens-Rechner 305 gesteuert. Weitere Einzelheiten über das Meßverfahren, die Definition der nicht beobachteten Reflexe und die Bestimmung der Gewichte  $w(hkl)$  gehen aus einer früheren Arbeit<sup>5)</sup> hervor. Von den 3470 erfaßten  $I(hkl)$  wurden 1287 als nicht beobachtet angesehen. Die Intensitäten haben wir der Lorentz-Polarisationskorrektur unterzogen, während auf Absorption wegen des geringen Effektes nicht korrigiert wurde. Die Extinktion berücksichtigten wir experimentell durch Nachmessen der stärksten Reflexe mit einem Kristall, dessen Volumen  $1/44$  des ersten betrug.

Die Struktur von **1** wurde nach der Symboladditions-Methode<sup>18)</sup> gelöst. Um den Ursprung festzulegen, erhielten folgende Reflexe positives Vorzeichen: 9 3 1 2 ( $E = 3.75$ ), 13 2 1 0 ( $E = 3.59$ ), 2 1 3 ( $E = 2.91$ ). Im Laufe des Verfahrens wurden den Reflexen 9 4 8 ( $E = 3.26$ ) und 6 4 1 6 ( $E = 3.23$ ) die Symbole  $a$  und  $b$  zugeordnet. Aus Querbeziehungen konnte entnommen werden, daß für  $a$  und  $b$  ein negatives Vorzeichen einzusetzen war. Ein mit dieser Zuordnung versehener Satz von 210  $E(hkl)$ -Werten ( $E(hkl) \geq 2.07$ ) ermöglichte die Berechnung einer Fourier-Synthese, aus der eindeutig die Lage der Kohlenstoffatome ermittelt werden konnte.

Die Verfeinerung dieses Modells (Ortsparameter der C-Atome) im Vollmatrixverfahren senkte den  $R$ -Wert ( $R = \sum |kF_o - |F_c|| / \sum kF_o$ ) nach drei Kleinste-Quadrat-Zyklen für 294 Reflexe niedriger Ordnung ( $\sin \Theta/\lambda \leq 0.3$ ) von  $R = 0.25$  auf  $R = 0.11$ . Nach weiteren Verbesserungszyklen mit vergrößertem  $\sin \Theta/\lambda$ -Bereich, isotropen Temperaturparametern für die C-Atome und Zufügung der Wasserstoffatome wurde das Blockmatrixverfahren eingeführt.

<sup>18)</sup> *J. Karle* und *I. L. Karle*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **21**, 849 (1966).

Die ersten beiden Blöcke enthielten jeweils einen Phenylrest, die beiden weiteren eine  $-C \equiv C - CH_2 - CH_2$ -Gruppierung. Dem ersten Block wurde der Skalenfaktor zugeschlagen. In den letzten Verfeinerungszyklen mit anisotropen Temperaturparametern für die C-Atome und isotropen für die H-Atome unter Einschluß aller Reflexe erreichten wir einen endgültigen  $R$ -Wert von 0.053 (nicht beobachtete Reflexe ausgeschlossen) bzw. 0.060 (einschließlich nicht beobachteter Reflexe). Von den 1287 nicht beobachteten Reflexen wurden 318  $F_i$ , für die  $|F_c| \geq k F_0$  galt, in den letzten Zyklen mit einbezogen. Acht der stärksten Reflexe (006, 008, 200, 400, 311, 213, 117, 020) erhielten das Gewicht Null, da bei ihnen der Extinktionsfehler offenbar experimentell nicht ausreichend beseitigt werden konnte. Folgende Atomformfaktoren wurden verwendet:  $f_C$ <sup>19)</sup>;  $f_H$ <sup>20)</sup>. Eine Liste der  $k F_0$  und  $F_c$  steht auf Anfrage zur Verfügung.

Die Rechenprogramme stammen aus der röntgenographischen Abteilung am Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel. Alle Rechnungen wurden auf der IBM 360/44 im Rechenzentrum der Universität Heidelberg ausgeführt.

<sup>19)</sup> J. Berghuis, I. J. M. Haanapel, M. Potters, B. O. Loopstra, C. H. Mac Gillavry und A. L. Veenendal, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 478 (1955).

<sup>20)</sup> R. Mc Weeny, Acta crystallogr. [Copenhagen] **4**, 513 (1951).