

Axel E. Jungk *)

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, X¹⁾

Die Kristall- und Molekularstruktur von 1.8-Bis-[propin-(1)-yl]-naphthalin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 4. Januar 1972)

Die Struktur von 1.8-Bis-[propin-(1)-yl]-naphthalin mit 2 Molekülen in der asymmetrischen Einheit wurde basierend auf 7323 (einschließlich 3919 „unbeobachteten“) Reflexen (AED, $MoK\alpha$ -Strahlung, $\sin\Theta/\lambda \leq 0.70 \text{ \AA}^{-1}$) mittels direkter Methoden gelöst und im Block-Matrix-Verfahren auf $R = 0.057$ (0.058 einschließlich der „unbeobachteten“ Reflexe) verfeinert. Eine R.B.M.-Analyse führte zu signifikanten Änderungen der Bindungslängen. Die Symmetriestrebweite äquivalenter Bindungen beträgt 0.0027 \AA . Die sterische Wechselwirkung der *peri*-Substituenten spreizt den C11–C1–C9- und den korrespondierenden Winkel auf $123.6 \pm 0.6^\circ$ und den mittleren C1–C9–C8-Winkel auf $125.25 \pm 0.05^\circ$; der Abstand der 1.8-Substituenten beträgt $2.874 \pm 0.004 \text{ \AA}$. Die nichtlinearen Acetylenbindungen von $1.186 \pm 0.006 \text{ \AA}$ zeigen eine *trans*-Konfiguration, die auf sterischen Wechselwirkungen beruht. Aus einem Vergleich der Abweichungen der Naphthalinatome aus der aromatischen Ebene wird geschlossen, daß diese Auslenkungen keinen wesentlichen Einfluß auf die Bindungshybridisierung und Bindungsenergien nehmen.

Intramolecular Interactions of Triple Bonds, X¹⁾

The Crystal and Molecular Structure of 1.8-Bis(prop-1-ynyl)naphthalene

The structure of 1.8-bis(prop-1-ynyl)naphthalene with 2 molecules in the asymmetric crystal unit was solved from 7323 reflections (incl. 3919 „unobserved“) (AED diffractometer, $MoK\alpha$, balanced filters, $\sin\Theta/\lambda \leq 0.70 \text{ \AA}^{-1}$) by direct methods and refined with a block matrix procedure to $R = 0.057$ (0.058 incl. all reflections). The analysis of the thermal vibration parameters produced significant changes in bond parameters. Bond scatter of equivalent bonds is 0.0027 \AA . Overcrowding by the *peri*-substituents splayes the C11–C1–C9- and corresponding angles to $123.6 \pm 0.6^\circ$ and the average C1–C9–C8 angle to $125.25 \pm 0.05^\circ$; the distance between the 1.8-substituents reaches $2.874 \pm 0.004 \text{ \AA}$. The nonlinear triple bonds display a *trans*-configuration due to steric interaction of the triple bonds. It is shown by comparison that small deviations of carbon atoms from the naphthalene plane do not interact significantly with bond hybridization and bond energies.

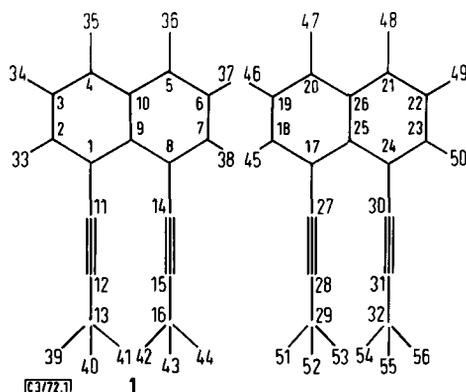


Im Rahmen der Arbeiten „Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen“ interessierten uns nach Bestimmung der Bindungsparameter im 1.8-Bis-phenyl-

*) Jetzt: Metallgesellschaft AG, Frankfurt/M., Reuterweg 14.

¹⁾ IX. Mitteil.: H. Irngartinger, Chem. Ber. 105, 1184 (1972).

äthynyl-naphthalin²⁾ die Konformation und genaue Molekularstruktur von 1.8-Bis-[propin-(1)-yl]-naphthalin (**1**)³⁾.



Abbild. 1. 1.8-Bis-[propin-(1)-yl]-naphthalin (**1**): Numerierung der Atome bei der Struktur-analyse

Experimentelles

Kristalle von **1** wurden aus Ligroin (30–40°) als fast immer verzwilligte dicke Platten gezüchtet. Zelldimensionen wurden mittels eines Kleinst-Quadrate-Verfahrens aus 39 Diffraktometer-vermessenen Reflexen mit $138^\circ \leq 2\Theta \text{ CuK}\alpha \leq 161^\circ$ bestimmt.

1.8-Bis-[propin-(1)-yl]-naphthalin (1): $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$, Mol.-Gew. 204.3; Schmp. 110–111°; $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 0.71 \text{ cm}^{-1}$.

$$\begin{aligned} a &= 15.4306 & \sigma(a) &= 0.0004 \text{ \AA} \\ b &= 12.7498 & \sigma(b) &= 0.0003 \text{ \AA} \\ c &= 11.9690 & \sigma(c) &= 0.0002 \text{ \AA} \\ \beta &= 97.113 & \sigma(\beta) &= 0.002^\circ \end{aligned}$$

Systematische Auslöschungen: $h0l$ für l ungerade und $0k0$ für k ungerade. Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. $V = 2336.6 \text{ \AA}^3$; D_c ($n = 8$) = 1.16 g/cm^3 ; $F(000) = 864$.

Die Intensitäten von **1** wurden mittels eines rechner-gesteuerten Diffraktometers mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Ross-Filtermethode, $2\Theta - \Theta$ Scan⁴⁾) mit einem Schrittintervall von 0.02° in 2Θ und einer Meßzeit/Schritt von 0.24 Sek. vermessen. Die in einem Intervall von 50 Reflexen kontrollierten 5 Monitorreflexe zeigten während der Messung keinen bedeutenden Intensitätsabfall; daraus schließen wir auf die Röntgenstabilität von **1** im festen Zustand. Es wurden innerhalb $\sin\Theta/\lambda \leq 0.70 \text{ cm}^{-1}$ die $\pm h k l$ - und $\pm h \bar{k} l$ -Reflexe vermessen und ohne Absorptions- und Extinktionskorrektur wie üblich⁵⁾ zu Struktur Faktoren reduziert und gemittelt. Reflexe mit $2^\circ \leq \Theta_{\text{MoK}\alpha} \leq 12^\circ$ wurden zusätzlich mit einem Sn-Schwächungsfilter vermessen und nach Ausschluß der starken Reflexe, die ohne Filter gemessen worden waren, in einem Kleinst-Quadrate-Verfahren auf den ursprünglichen Struktur factorsatz skaliert. Die maximale Ausdehnung des verwendeten Kristalls betrug 0.07 cm.

²⁾ A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt †, Chem. Ber. **104**, 3272 (1971).

³⁾ A. Nissen und H. A. Staab, Chem. Ber. **104**, 1191 (1971).

⁴⁾ H. Irrgartinger, Dissertation, Univ. Heidelberg 1969.

⁵⁾ D. Rabinovich und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2030.

Die Struktur von **1** wurde gemäß der „Symbolischen Additions-Methode“⁽⁶⁾ durch Vorzeichenbestimmung von 324 Struktur Faktoren mit den höchsten *E*-Werten mittels einer Fourier-Synthese mit eben diesen Struktur Faktoren als Koeffizienten gelöst. Die Block-Matrix-Verfeinerung des Maßstabsfaktors *k*, der Orts- und Temperaturparameter der Kohlenstoffe und Naphthalinprotonen (C anisotrop, H isotrop) erbrachte eine Übereinstimmung $R (= \sum |kF_o - |F_c|| / \sum kF_o) = 0.12$. Die Differenzsynthesen durch Ebenen, die durch Substituenten an den Methylkohlenstoffen von 1 Å Länge definiert sind, zeigten verschwommene Maxima, die als Methylprotonen interpretiert wurden. In der folgenden extensiven Block-Matrix-Verfeinerung (Block 1, *k*; Block 2, C1–10, H33–38; Block 3, C17–26, H45–H50; Block 4, C11–16, H39–44, C27–32, H51–56) mit 7323 (einschließlich 3919 „unbeobachteten“) unabhängigen Reflexen ergab sich die Übereinstimmung $R = 0.057$ ausschließlich der unbeobachteten Reflexe und $R = 0.058$ einschließlich aller Reflexe. Die gewichtete Übereinstimmung $r (= \sum w(k^2 F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w k^4 F_o^4) = 0.008$; dabei wurden in den letzten Zyklen 15 sehr starke, 7 mittlere und 5 schwache Reflexe nullgewichtet, insbesondere, um Extinktionsfehler zu verringern. Die Verschiebung der Methylprotonen im letzten Verfeinerungszyklus erreichte maximal einen Wert von 0.3 σ . Die Standardabweichungen (σ) aller Parameter wurden bestimmt aus $\sigma(U_i) = A_{ii}^{-1} \sum w (k^2 F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-s)$; dabei ist *n* (3540) die Anzahl der gewichteten Reflexe im letzten Verfeinerungszyklus, *s* (385) die Zahl 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 ⁷⁾, f_H ⁸⁾. Eine Liste der beobachteten und berechneten Struktur Faktoren steht auf Anfrage zur Verfügung.

Ergebnisse und Diskussion

Schwingungsanalyse

Gemäß der von *Hirshfeld* und *Rabinovich*⁹⁾ modifizierten Methode *Cruickshanks*¹⁰⁾ wurde für die zwei Moleküle der asymmetrischen Einheit eine Rigid Body Motion-Analyse durchgeführt. Trägheitsmomente und Hauptträgheitsachsen der Moleküle von Einheitslänge erscheinen in Tab. 1a; in Tab. 1b sind die kontravarianten Komponenten T^{ij} des Translationstensors und die kovarianten Komponenten W_{ij} des Librationstensors der Molekülschwingungen aufgeführt. Tab. 2 zeigt die beobachteten Temperaturfaktoren U_{ij} mit Stan-

Tab. 1a. Trägheitsmomente und Hauptträgheitsachsen der Moleküle von Einheitslänge (L, M, N), bezogen auf die dimensionslosen Kristallachsen a^*a , b^*b , c^*c

	Moment (C = 12)		a^*a	b^*b	c^*c
Molekel 1	562.8	L =	0.1612	-0.6154	0.7856
(C1–C16)	963.9	M =	0.9845	0.0456	-0.0459
	1526.3	N =	-0.0695	-0.7869	-0.6170
Schwerpunkt: x_0 0.0017, y_0 0.1171, z_0 0.0849					
Molekel 2	562.5	L =	-0.0226	-0.7737	-0.6311
(C17–C32)	964.0	M =	0.9992	-0.0383	0.1338
	1525.7	N =	0.0324	0.6324	-0.7640
Schwerpunkt: x_0 0.5279, y_0 -0.0814, z_0 0.1271					

⁶⁾ J. Karle und I. L. Karle, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 849 (1966).

⁷⁾ J. Berghuis, I. J. M. Haanappel, M. Potters, B. O. Loopstra, C. H. MacGillivray und A. L. Veenendal, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 478 (1955).

⁸⁾ R. McWeeny, Acta crystallogr. [Copenhagen] **4**, 513 (1951).

⁹⁾ F. L. Hirshfeld und D. Rabinovich, Acta crystallogr. [Copenhagen] **20**, 146 (1966).

¹⁰⁾ D. W. J. Cruickshank, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 757, 754 (1956).

Tab. 1b. Kontravariante Komponenten T_{ij} in $\text{\AA}^2 \times 10^3$ des Translationstensors und kovariante Komponenten W_{ij} in $(^\circ)^2$ des Librationstensors der Molekülschwingungen, bezogen auf L, M, N

i, j		1.1	2.2	3.3	1.2	2.3	1.3
Molekel 1 (C1—C16)	T_{ij}	50	40	35	1	-4	-5
	W_{ij}	14	18	11	-4	2	-3
Schwingungszentrum: L = -0.347, M = -0.268, N = 0.238							
Molekel 2 (C17—C32)	T_{ij}	50	48	31	-1	-10	1
	W_{ij}	17	17	10	-3	0	0
Schwingungszentrum: L = -0.245, M = 0.082, N = -0.034							

Tab. 2a. Beobachtete Temperaturfaktoren U_{ij} mit Standardabweichungen aus dem letzten Verfeinerungszyclus und R. B. M.-berechnete Werte U'_{ij} in $\text{\AA}^2 \times 10^3$, bezogen auf a, b, c

Atom	U_{11}	U'_{11}	U_{22}	U'_{22}	U_{33}	U'_{33}	U_{12}	U'_{12}	U_{23}	U'_{23}	U_{13}	U'_{13}
C 1	47(1)	41	47(1)	48	53(1)	56	4(1)	0	-4(1)	-5	11(1)	10
C 2	44(1)	44	67(1)	67	72(1)	69	3(1)	-6	-3(1)	-5	18(1)	16
C 3	59(1)	60	66(1)	68	74(1)	74	-7(1)	-13	6(1)	1	29(1)	24
C 4	64(1)	68	58(1)	56	66(1)	69	-1(1)	-4	11(1)	9	19(1)	21
C 5	57(1)	62	51(1)	64	73(1)	70	5(1)	15	17(1)	15	9(1)	10
C 6	49(1)	51	70(1)	76	95(2)	75	6(1)	18	16(1)	9	8(1)	8
C 7	46(1)	42	62(1)	60	73(1)	64	-1(1)	6	10(1)	-3	15(1)	12
C 8	46(1)	42	41(1)	40	53(1)	52	-3(1)	1	-1(1)	-6	11(1)	11
C 9	47(1)	42	38(1)	36	50(1)	50	0(1)	1	-3(1)	-5	12(1)	11
C10	51(1)	54	46(1)	44	57(1)	58	0(1)	3	1(1)	3	12(1)	13
C11	43(1)	47	63(1)	68	64(1)	62	8(1)	9	-3(1)	4	10(1)	6
C12	51(1)	60	89(2)	98	74(2)	75	19(1)	19	6(1)	19	10(1)	2
C13	107(3)	88	159(4)	149	96(3)	98	52(3)	36	46(3)	48	6(3)	-2
C14	47(1)	52	46(1)	48	55(1)	55	-3(1)	-1	-3(1)	0	10(1)	15
C15	56(1)	70	61(1)	65	57(1)	65	-5(1)	-3	4(1)	11	12(1)	21
C16	113(3)	105	108(2)	97	75(2)	84	2(2)	-3	33(2)	35	19(2)	31
C17	53(1)	48	46(1)	48	49(1)	48	-7(1)	-5	2(1)	6	15(1)	16
C18	49(1)	48	62(1)	64	68(1)	64	-8(1)	-9	-5(1)	2	12(1)	13
C19	59(2)	58	69(2)	69	72(2)	70	-15(1)	-17	-12(1)	-4	13(1)	8
C20	70(2)	68	80(1)	59	80(1)	64	-13(1)	-13	-14(1)	-8	16(1)	11
C21	72(2)	70	64(2)	65	71(2)	76	6(1)	3	-9(1)	-14	22(1)	23
C22	63(2)	62	80(2)	78	81(2)	88	16(1)	8	-5(1)	-13	23(1)	25
C23	51(2)	50	75(2)	69	70(2)	72	4(1)	0	4(1)	-1	12(1)	18
C24	52(1)	48	53(1)	49	50(1)	50	-3(1)	-6	5(1)	6	13(1)	15
C25	51(1)	49	44(1)	42	44(1)	43	-2(1)	-6	4(1)	7	15(1)	15
C26	60(1)	59	52(1)	50	52(1)	54	-2(1)	-6	-2(1)	-2	17(1)	16
C27	49(1)	56	54(1)	55	61(1)	60	-6(1)	0	-2(1)	-2	19(1)	19
C28	57(1)	71	65(2)	70	79(2)	82	-7(1)	5	-13(1)	-16	25(1)	24
C29	101(2)	102	97(2)	95	127(3)	122	4(2)	14	-55(2)	-44	27(2)	32
C30	49(1)	54	58(1)	55	57(1)	55	-9(1)	-11	7(1)	1	9(1)	11
C31	57(1)	68	63(1)	67	68(1)	68	-15(1)	-17	-2(1)	-10	7(1)	8
C32	114(3)	97	85(2)	90	100(2)	95	-29(2)	-25	-28(2)	-33	3(2)	4

dardabweichungen aus dem letzten Verfeinerungszyclus und die R.B.M.-berechneten Werte U_{ij}' , bezogen auf a, b, c. Die beobachteten isotropen Temperaturparameter der Protonen enthält Tab. 2b. Ein Vergleich von beobachteten und berechneten Temperaturfaktoren zeigt eine befriedigende Übereinstimmung, insbesondere deswegen, weil es sich bei dem Molekül nicht um einen starren Körper handelt und sich der Gebrauch von symmetrischen Atomformfaktoren während der Kleinst-Quadrate-Verfeinerung als Artefakt u. a. auch in den Temperaturfaktoren der Atome niederschlägt¹¹⁾. Die annehmbare Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Temperaturfaktoren erlaubt es, im folgenden die Schwingungskorrigierten Ortsparameter der Atome zu diskutieren. Atomkoordinaten x, y, z mit Standardabweichungen (σ) aus dem letzten Verfeinerungszyclus sowie R.B.M.-korrigierte Parameter x', y', z' werden in Tab. 3 aufgeführt.

Tabelle 2b

Beobachtete isotrope Temperaturfaktoren U der Wasserstoffe
in $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ mit Standardabweichungen aus dem letzten Verfeinerungszyclus.

Atom	U	Atom	U	Atom	U	Atom	U
H33	29(5)	H39	126(16)	H45	31(5)	H51	154(16)
H34	54(6)	H40	138(19)	H46	44(6)	H52	126(15)
H35	39(6)	H41	137(14)	H47	47(6)	H53	136(16)
H36	42(6)	H42	92(11)	H48	48(6)	H54	86(10)
H37	46(6)	H43	172(20)	H49	51(6)	H55	139(16)
H38	33(5)	H44	110(13)	H50	38(6)	H56	125(16)

Genauigkeit der Strukturanalyse

Die Tab. 4a und 5a enthalten die R.B.M.-korrigierten Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen (σ) des letzten Verfeinerungszyclus. Die durchschnittlichen Standardabweichungen ($\bar{\sigma}$) der C—C-Bindungslängen und -winkel betragen 0.0027 Å und 0.17°. Für die sp³-C—C-Bindungen sind diese Werte 0.004 Å und 0.24°. Ihre Erhöhung gegenüber dem Restmolekül beruht auf der durch die hohen thermischen Schwingungen bedingten vergrößerten Ungenauigkeit der Ortsparameter von Methyl-Kohlenstoffen und -Protonen. Für die C—H-Bindungen beträgt $\bar{\sigma}$ 0.025 Å; der Durchschnittswert $\bar{\sigma}$ der Bindungen zu den Methylprotonen beträgt aus oben erwähntem Grund 0.033 Å; H—C—C- und H—C—H-Winkel tragen eine mittlere Standardabweichung von 1.4 und 3.3°, während für die H—C—C-Winkel der Methylprotonen ein Wert von 2.0° gilt. Wenn man für beide Moleküle der asymmetrischen Einheit Spiegelsymmetrie m voraussetzt und annimmt, daß Bindungslängen und -winkel speziell im Naphthalinteil des Moleküls gleich groß sind, so berechnen sich mittlere C—C-Abstände und entsprechende Winkel aus 4 symmetriegleichen Bindungen; der C9—C10-Abstand und die C4—C10—C5- und C1—C9—C8-Winkel können aus je zwei Werten gemittelt werden. Die so errechneten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 4b und 5b zusammengestellt. Die maximale Differenz zwischen einer individuellen C—C-Bindung und dem Mittelwert ist 0.006 Å. Von 34 Bindungen differieren 8 zwischen einer und zwei Standardabweichungen von ihrem Mittelwert. Die Symmetriestreubreite (σ')²⁾ beträgt für die C—C-Bindungen der asymmetrischen Einheit 0.0027 Å und für beide Molekel getrennt 0.0027 und 0.0028 Å. Die mittlere Wasserstoffbindung an die Naphthalinkohlenstoffe von

¹¹⁾ A. E. Jungk, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970.

Tabelle 3

Atomkoordinaten mit Standardabweichungen aus dem letzten Verfeinerungszyclus, \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} , sowie R.B.M.-korrigierte Ortsparameter

\bar{x}' , \bar{y}' , \bar{z}' , bezogen auf \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} .

Atom	$\bar{x}(\sigma)$	\bar{x}'	$\bar{y}(\sigma)$	\bar{y}'	$\bar{z}(\sigma)$	\bar{z}'
C 1	0.0824(1)	0.0829	0.1267(1)	0.1267	0.0686(1)	0.0688
C 2	0.1476(1)	0.1483	0.1668(2)	0.1670	0.0121(2)	0.0121
C 3	0.1302(2)	0.1307	0.2352(2)	0.2357	-0.0787(2)	-0.0790
C 4	0.0465(1)	0.0466	0.2636(2)	0.2642	-0.1137(2)	-0.1143
C 5	-0.1097(1)	-0.1102	0.2546(2)	0.2553	-0.0996(2)	-0.1002
C 6	-0.1781(2)	-0.1788	0.2185(2)	0.2190	-0.0501(2)	-0.0506
C 7	-0.1633(1)	-0.1638	0.1495(2)	0.1497	0.0409(2)	0.0407
C 8	-0.0807(1)	-0.0809	0.1167(1)	0.1167	0.0829(1)	0.0830
C 9	-0.0069(1)	-0.0068	0.1540(1)	0.1541	0.0326(1)	0.0326
C10	-0.0234(1)	-0.0235	0.2241(1)	0.2246	-0.0605(2)	-0.0609
C11	0.1091(1)	0.1097	0.0600(2)	0.0597	0.1634(1)	0.1640
C12	0.1386(1)	0.1394	0.0088(2)	0.0083	0.2409(2)	0.2417
C13	0.1681(3)	0.1690	-0.0579(4)	-0.0587	0.3384(4)	0.3396
C14	-0.0742(1)	-0.0744	0.0456(1)	0.0452	0.1767(2)	0.1771
C15	-0.0785(1)	-0.0786	-0.0112(2)	-0.0118	0.2544(2)	0.2551
C16	-0.0804(3)	-0.0805	-0.0819(3)	-0.0828	0.3502(3)	0.3512
C17	0.6097(1)	0.6100	-0.0792(1)	-0.0793	0.1437(1)	0.1437
C18	0.6879(1)	0.6886	-0.0374(2)	-0.0374	0.1919(2)	0.1921
C19	0.6917(2)	0.6923	0.0463(2)	0.0467	0.2669(2)	0.2673
C20	0.6172(2)	0.6174	0.0890(2)	0.0897	0.2939(2)	0.2945
C21	0.4577(2)	0.4573	0.0996(2)	0.1003	0.2739(2)	0.2744
C22	0.3781(2)	0.3774	0.0661(2)	0.0668	0.2286(2)	0.2290
C23	0.3711(2)	0.3704	-0.0171(2)	-0.0168	0.1522(2)	0.1523
C24	0.4438(1)	0.4434	-0.0676(1)	-0.0676	0.1220(1)	0.1219
C25	0.5290(1)	0.5289	-0.0343(1)	-0.0341	0.1689(1)	0.1690
C26	0.5350(1)	0.5349	0.0514(1)	0.0519	0.2461(2)	0.2465
C27	0.6155(1)	0.6159	-0.1684(2)	-0.1688	0.0713(2)	0.0710
C28	0.6307(1)	0.6311	-0.2411(2)	-0.2418	0.0160(2)	0.0155
C29	0.6455(3)	0.6461	-0.3314(3)	-0.3326	-0.0551(4)	-0.0559
C30	0.4289(1)	0.4285	-0.1524(2)	-0.1527	0.0423(2)	0.0420
C31	0.4106(1)	0.4102	-0.2200(2)	-0.2206	-0.0238(2)	-0.0244
C32	0.3945(3)	0.3940	-0.3058(3)	-0.3067	-0.1051(3)	-0.1060
H33	0.208(1)	0.209	0.147(1)	0.147	0.038(1)	0.039
H34	0.177(2)	0.178	0.262(2)	0.263	-0.116(2)	-0.117
H35	0.032(1)	0.032	0.311(2)	0.312	-0.174(2)	-0.175
H36	-0.118(1)	-0.119	0.300(2)	0.301	-0.159(2)	-0.160
H37	-0.237(2)	-0.238	0.236(2)	0.236	-0.078(2)	-0.079
H38	-0.210(1)	-0.211	0.120(1)	0.120	0.078(1)	0.078
H39	0.208(3)	0.209	-0.032(3)	-0.032	0.386(3)	0.388

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Atom	$\underline{x}(6)$	\underline{x}'	$\underline{y}(6)$	\underline{y}'	$\underline{z}(6)$	\underline{z}'
H40	0.141(3)	0.142	-0.055(3)	-0.056	0.385(3)	0.387
H41	0.198(3)	0.199	-0.121(3)	-0.122	0.317(3)	0.318
H42	-0.057(2)	-0.057	-0.053(2)	-0.054	0.415(2)	0.416
H43	-0.131(3)	-0.131	-0.091(3)	-0.092	0.364(3)	0.365
H44	-0.031(2)	-0.031	-0.127(2)	-0.128	0.357(3)	0.358
H45	0.740(1)	0.741	-0.070(1)	-0.070	0.177(1)	0.177
H46	0.750(2)	0.751	0.072(2)	0.073	0.301(2)	0.302
H47	0.614(1)	0.614	0.150(2)	0.151	0.345(2)	0.346
H48	0.467(1)	0.466	0.159(2)	0.160	0.324(2)	0.325
H49	0.327(2)	0.326	0.100(2)	0.101	0.244(2)	0.245
H50	0.312(2)	0.311	-0.039(1)	-0.039	0.122(2)	0.122
H51	0.700(3)	0.701	-0.365(3)	-0.367	-0.033(3)	-0.034
H52	0.627(3)	0.628	-0.312(3)	-0.313	-0.132(3)	-0.133
H53	0.608(3)	0.608	-0.382(3)	-0.384	-0.047(3)	-0.047
H54	0.395(2)	0.394	-0.376(2)	-0.377	-0.068(2)	-0.069
H55	0.434(3)	0.434	-0.308(3)	-0.309	-0.159(3)	-0.160
H56	0.351(2)	0.351	-0.292(3)	-0.293	-0.152(3)	-0.153

0.97 Å weist bis zu 0.05 Å große Differenzen zu den ungemittelten Werten auf; für die mittlere Methylprotonen-Kohlenstoffbindung erreicht dieser Unterschied bis zu 0.16 Å. Die Unterschiede zwischen mittleren C—C—C-Winkeln im Naphthalingerüst und den Einzelwerten gehen über 0.6° nicht hinaus. Acht von 36 Einzelwerten differieren um über 1 σ , maximal 3 σ von ihrem Mittelwert. Die Konformationen der 4 1.8-Propinyl-Substituenten unterscheiden sich signifikant voneinander, so daß eine Mittelwertbildung der Winkelwerte nur bedingt sinnvoll ist. Die Symmetriestrebweite der C—C—C-Winkel beträgt für die Naphthalin-Gruppen der asymmetrischen Einheit 0.2₂° und für beide Naphthalinreste getrennt 0.1₀ und 0.3₀°. Die σ' -Werte für Bindungslängen und -winkel sind annähernd gleich groß wie die Standardabweichungen und bestätigen damit letztere. Systematische Fehler der Röntgenstrukturanalyse sind in dieser Diskussion nicht berücksichtigt.

Bindungslängen und -winkel

Die Acetylendreifachbindung in **1** ist im Mittel 1.186 Å lang und damit etwas kürzer als im 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin (**2**) mit 1.191(3) Å*); diese Verkürzung könnte sich durch die in **1** nicht existente konjugative Wechselwirkung der Methylgruppen (gegenüber den Phenylresten in **2**) mit den π -Elektronen der Dreifachbindung, aber auch durch die nicht quantitative R.B.M.-Analyse erklären. Neuere, mittels Elektronenbeugung ermittelte Dreifachbindungslängen im Diacetylen von 1.2176(14) Å¹²), von Brom-diacetylen 1.223(4) Å¹³) und der Verbindungen in l. c.²⁾ weisen hier wieder auf die systematische Ungenauigkeit der Röntgenanalyse hin, die u. a. durch Vernachlässigung der Bindungselektronendichten während

*) Ein Überblick über —C≡C-Bindungen wird in l. c.²⁾ gegeben.

¹²⁾ M. Tanimoto, K. Kuchitsu und Y. Morino, Bull. chem. Soc. Japan **44**, 386 (1971).

¹³⁾ A. Almennigen, I. Hargittai, E. Kloster-Jensen und R. Stølevik, Acta chem. scand. **24**, 3463 (1970).

Tabelle 4a

H.B.W.-korrigierte Bindungslängen \bar{d}_c mit den dem letzten Verfeinerungszyclus entnommenen Standardabweichungen $\bar{\sigma}$ und den Differenzen $\bar{d} (= \bar{d}_c - \bar{d}_u)$ zu den unkorrigierten Längen \bar{d}_u .

Bindung	\bar{d}_c (Å)	\bar{d} (Å $\cdot 10^3$)	Bindung	\bar{d}_c (Å)	\bar{d} (Å $\cdot 10^3$)
C 1 - C 2	1.383(2)	4	C 17 - C 18	1.384(2)	5
C 1 - C 9	1.441(2)	6	C 17 - C 25	1.443(2)	6
C 1 - C 11	1.443(2)	7	C 17 - C 27	1.445(2)	6
C 2 - C 3	1.399(3)	6	C 18 - C 19	1.396(3)	5
C 3 - C 4	1.362(3)	5	C 19 - C 20	1.354(3)	6
C 4 - C 10	1.417(3)	5	C 20 - C 25	1.415(3)	5
C 5 - C 10	1.417(3)	7	C 21 - C 26	1.423(3)	6
C 5 - C 6	1.358(3)	5	C 21 - C 22	1.353(3)	5
C 6 - C 7	1.402(3)	6	C 22 - C 23	1.402(3)	6
C 7 - C 8	1.382(2)	6	C 23 - C 24	1.386(3)	7
C 8 - C 9	1.438(2)	5	C 24 - C 25	1.435(3)	5
C 8 - C 14	1.443(2)	6	C 24 - C 30	1.446(3)	6
C 9 - C 10	1.433(2)	6	C 25 - C 26	1.432(2)	6
C 11 - C 12	1.184(3)	6	C 27 - C 28	1.184(3)	5
C 12 - C 13	1.476(5)	6	C 28 - C 29	1.473(5)	6
C 14 - C 15	1.192(3)	5	C 30 - C 31	1.186(3)	5
C 15 - C 16	1.467(4)	6	C 31 - C 32	1.470(4)	6
C 2 - H 33	0.98(2)		C 18 - H 45	0.95(2)	
C 3 - H 34	0.97(2)		C 19 - H 46	1.00(2)	
C 4 - H 35	0.96(2)	1	C 20 - H 47	1.00(2)	1
C 5 - H 36	0.92(2)	1	C 21 - H 48	0.97(2)	
C 6 - H 37	0.96(2)		C 22 - H 49	0.95(2)	1
C 7 - H 38	0.98(2)	1	C 23 - H 50	0.98(2)	
C 13 - H 39	0.85(4)		C 29 - H 51	0.86(4)	1
C 13 - H 40	0.74(5)		C 29 - H 52	0.97(3)	1
C 13 - H 41	0.98(4)		C 29 - H 53	0.89(4)	1
C 16 - H 42	0.90(3)	1	C 32 - H 54	1.00(3)	1
C 16 - H 43	0.83(5)		C 32 - H 55	0.94(4)	
C 16 - H 44	0.95(3)		C 32 - H 56	0.84(3)	1

Tabelle 4b

Gemittelte Bindungslängen des asymmetrischen Molekelteils in Å.

Bindung	\bar{d}_m	Bindung	\bar{d}_m	Bindung	\bar{d}_m
C 1 - C 2	1.384	C 4 - C 10	1.418	C 1 - C 11	1.444
C 2 - C 3	1.400	C 9 - C 10	1.432 ₅	C 11 - C 12	1.186
C 3 - C 4	1.357	C 1 - C 9	1.439	C 12 - C 13	1.471

Tabelle 5a

N.B.M.-korrigierte Bindungswinkel in ($^{\circ}$) mit den dem letzten Verfeinerungszyclus entnommenen Standardabweichungen $\bar{\sigma}$ und den Differenzen zu den unkorrigierten Werten \bar{d} ($= \bar{d}_k - \bar{d}_u$)

Winkel	($^{\circ}$)	$d \times 10$	Winkel	($^{\circ}$)	$d \times 10$
C 1-C 2-C 3	122.2(2)		C17-C18-C19	122.0(2)	-1
C 1-C11-C12	173.8(2)		C17-C27-C28	172.1 (2)	
C 1-C 9-C 8	125.2(2)		C17-C25-C24	125.3(2)	
C 1-C 9-C10	117.4(2)	1	C17-C25-C26	117.0(2)	
C 2-C 1-C 9	119.6(2)		C18-C17-C25	119.7(2)	
C 2-C 3-C 4	119.6(2)	1	C18-C19-C20	119.8(2)	
C 2-C 1-C11	116.9(1)		C18-C17-C27	116.1(1)	
C 3-C 4-C10	121.1(2)		C19-C20-C26	121.1(2)	
C 4-C10-C 5	119.6(2)		C20-C26-C21	119.9(2)	
C 4-C10-C 9	120.2(2)		C20-C26-C25	120.4(2)	
C 5-C 6-C 7	119.6(2)		C21-C22-C23	119.7(2)	
C 5-C10-C 9	120.2(2)	1	C21-C26-C25	119.7(2)	
C 6-C 5-C10	121.0(2)		C22-C21-C26	121.3(2)	
C 6-C 7-C 8	122.2(2)	1	C22-C23-C24	121.9(2)	
C 7-C 8-C 9	119.6(2)		C23-C24-C25	119.7(2)	
C 7-C 8-C14	116.7(2)	1	C23-C24-C30	117.2(2)	
C 8-C 9-C10	117.4(2)		C24-C25-C26	117.7(2)	-1
C 8-C14-C15	172.8(2)		C24-C30-C31	175.3(2)	
C 9-C 1-C11	123.5(2)	1	C25-C17-C27	124.2(1)	
C 9-C 8-C14	123.7(2)	-1	C25-C24-C30	123.1(2)	-1
C11-C12-C13	175.3(3)		C27-C28-C29	177.5(2)	
C14-C15-C16	178.0(3)		C30-C31-C32	176.0(3)	
H-C-C Winkel			H-C-C Winkel		
H33-C 2-C 1	118(1)		H45-C18-C17	118(1)	
H33-C 2-C 3	120(1)		H45-C18-C19	119(1)	
H34-C 3-C 2	120(1)		H46-C19-C18	119(1)	
H34-C 3-C 4	120(1)		H46-C19-C20	121(1)	
H35-C 4-C 3	123(1)		H47-C20-C19	125(1)	
H35-C 4-C10	116(1)		H47-C20-C26	114(1)	
H36-C 5-C10	118(1)		H48-C21-C26	115(1)	
H36-C 5-C 6	121(1)		H48-C21-C22	124(1)	
H37-C 6-C 5	122(1)		H49-C22-C21	121(1)	
H37-C 6-C 7	119(1)		H49-C22-C23	119(1)	
H38-C 7-C 6	123(1)		H50-C23-C22	117(1)	
H38-C 7-C 8	115(1)		H50-C23-C24	121(1)	
H39-C13-C12	116(3)		H51-C29-C28	113(2)	
H40-C13-C12	115(3)		H52-C29-C28	108(2)	
H41-C13-C12	112(2)		H53-C29-C28	111(3)	

Tabelle 5a (Fortsetzung)

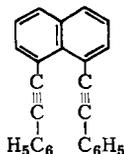
H-C-C Winkel (°)	H-C-C Winkel (°)	H-C-C Winkel (°)	H-C-C Winkel (°)
H42-C16-C15	112(2)	H54-C32-C31	113(2)
H43-C16-C15	111(3)	H55-C32-C31	114(2)
H44-C16-C15	110(2)	H56-C32-C31	110(3)
H-C-H Winkel		H-C-H Winkel	
H39-C13-H40	84(4)	H51-C29-H52	122(3)
H39-C13-H41	100(3)	H51-C29-H53	102(3)
H40-C13-H41	125(4)	H52-C29-H53	100(3)
H42-C16-H43	100(4)	H54-C32-H55	108(3)
H42-C16-H44	87(3)	H54-C32-H56	117(3)
H43-C16-H44	131(4)	H55-C32-H56	94(3)

Tabelle 5b

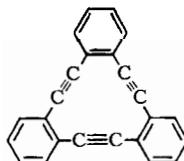
Gemittelte C-C-C-Bindungswinkel in der asymmetrischen Molekelhälfte in (°).

Winkel (°)	Winkel (°)	Winkel (°)	Winkel (°)
C 2-C 1-C 9	119.6 ₅	C 1-C 9-C 10	117.4
C 1-C 2-C 3	122.1	C 1-C 9-C 8	125.2 ₅
C 2-C 3-C 4	119.7	C 9-C 1-C 11	123.6
C 3-C 4-C 10	121.1	C 2-C 1-C 11	116.7
C 4-C 10-C 5	119.7 ₅	C 1-C 11-C 12	173.5
C 4-C 10-C 9	120.1	C 11-C 12-C 13	176.7

der Parameterverfeinerung verursacht wird. Die sp^2 - sp -C—C-Bindungen (C1—C11, C8—C14, C17—C27, C24—C30) von 1.444(2) Å Länge sind ebenso lang wie die Phenyl-Acetylen- und Naphthalin-Acetylen-Bindungen in 2; die sp^2 - sp -Verknüpfung im 5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[*a.e.i*]cyclododecen (3)¹⁴ ist mit 1.434 Å leicht kürzer, möglicherweise, weil hier zwei koplanare π -Elektronensysteme über die π -Elektronen der Acetylenbindung miteinander in konjugative Wechselwirkung treten. Die gemittelte sp^3 - sp -C—C-Bindung von 1.471 Å zeigt eine maximale Abweichung von 0.005 Å; diese gemittelte Bindung ist innerhalb der angegebenen Fehlergrenze gleich mit dem Wert in Dimethylacetylen (1.457 Å¹⁵). Während sich entsprechende Bindungslängen in den 1.8-Substituenten der beiden Moleküle



2



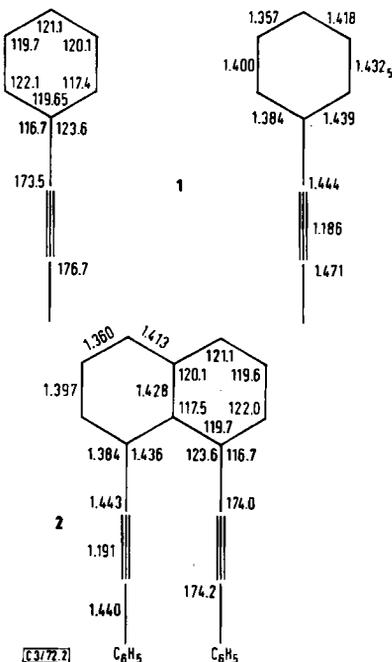
3

¹⁴ H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **103**, 1119 (1970).

¹⁵ E. Pignataro und B. Post, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 672 (1955).

von **1** gleich lang sind, differieren die entsprechenden Bindungswinkel an den Acetylenkohlenstoff wesentlich voneinander, ohne daß wir eine intramolekulare Ursache für diese Unterschiede erkennen können. Wie schon in **2** weichen die Acetylenbindungen deutlich von der Linearität ab und nehmen *trans*-Charakter an. Der Mittelwert der C1–C11–C12-, C8–C14–C15-, C17–C27–C28- und C24–C30–C31-Winkel, 173.5°, ist deutlich kleiner als der Durchschnittswert der C11–C12–C13-, C14–C15–C16-, C27–C28–C29- und C30–C31–C32-Winkel von 176.7°. In **2** liegen die Bindungswinkel zwischen Acetylen und Phenylrest (174.2°) sowie Acetylen und Naphthalin (174.0°) nahe am Durchschnittswert des Äthynyl-Naphthalin-Winkels in **1**. Die Abweichungen von 180° begründen wir mit den sterischen Wechselwirkungen zwischen den Dreifachbindungen. Die durch die Methyl-Acetylen-Winkel von 176.7° bedingte Annäherung der Methylgruppen ist auf die van der Waals-Anziehung zwischen diesen Molekülteilen und vermutlich auf intermolekulare Ursachen zurückführbar; die *trans*-Konfiguration der Acetylenbindungen in **2** wird ebenfalls überwiegend auf den gleichen Ursachen und nicht – wie in l. c.²⁾ erwogen – auf konjugativen Wechselwirkungen basieren; denn Ringschluß in ähnlichen Verbindungen führt zur *cisoiden* Konfiguration der Äthynylgruppen¹⁶⁾. Die gegenüber **2** geringere Abweichung des entsprechenden Methyl-Äthynyl-Winkels von 180° beruht vermutlich auf einem größeren wirksamen van der Waals-Radius der Methylgruppen auf Grund der in **1** stärkeren Schwingung dieser Gruppen.

Die Gleichheit der sp²-sp-Verknüpfungen in **1** und **2** von 1.444 Å sowohl zum Naphthalinkern als auch zu den Phenylresten – wobei in **2** die π-Elektronensysteme der Phenyle und des Naphthalins fast senkrecht zueinander stehen – und der Unterschied zur 1.434 Å langen



Abbild. 2. Gemittelte Bindungsparameter der asymmetrischen Einheit von 1.8-Bis-[propin(1)-yl]-naphthalin (**1**) und 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin (**2**)

¹⁶⁾ H. Irngartinger, persönliche Mitteilung.

sp-sp²-Bindung in 3¹⁴⁾ mit praktisch koplanaren π -Systemen weisen auf die Begrenzung des konjugativen Einflusses der Phenyle in 2 auf die Phenyläthylgruppierung hin; folglich sollten die Bindungsparameter in den Naphthalinen von 1 und von 2 identisch sein. In Abbild. 2 werden die gemittelten Bindungslängen und -winkel von 1 den Werten aus 2 gegenübergestellt; da für den Naphthalinkern in beiden Verbindungen Spiegelsymmetrie *m* angenommen wurde, umfaßt die asymmetrische Einheit eine Molekülhälfte. Die Unterschiede in beiden Verbindungen von maximal 0.005 Å in der C4—C10-Bindung und von 0.1° in den Bindungswinkeln liegen innerhalb der Meßgenauigkeit, so daß hier auf die Diskussion dieser Parameter in l. c.²⁾ verwiesen werden kann.

Die Naphthalinprotonenbindung ist im Mittel 0.97(5) Å lang. Eine Gesetzmäßigkeit in den Abweichungen können wir nicht erkennen. Die mittlere Bindung der Methylprotonen von 0.90 ± 0.16 Å ist physikalisch nicht relevant, da vermutlich bedeutende Drehschwingungen der Methylgruppen und des Propinylrestes über die in der R.B.M.-Analyse errechneten Werte hinaus in die Orts- und Temperaturparameter der Methylgruppen einen größeren Fehler einführen; das gleiche gilt für die Bindungswinkel und intramolekulare Kontakte der Methylprotonen.

Molekularkonformation

In Tab. 6a sind beste Ebenen durch Teile der beiden Moleküle definiert; in Tab. 6b erscheinen Abweichungen einzelner Atome aus den Ebenen. Die durchgeführten Rechnungen basieren auf einer Methode in Anlehnung an Schomaker und Mitarbb.¹⁷⁾ Die Projektionen der beiden Moleküle auf E3 und entsprechend E13 werden mit den korrespondierenden Seitenansichten in den Abbild. 3a, b gezeigt. Das Naphthalingerüst von Molekül 1 (C1—C16) zeigt eine signifikante Abweichung von 0.010 Å, wogegen im zweiten Molekül 5 Naphthalinkohlenstoffe Abweichungen ≥ 0.015 Å aufweisen. Ein Vergleich der Abweichungen mit entsprechenden Werten in 2 erbringt keine Übereinstimmung. Da die beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit von 1 eine verschiedene Konformation aufweisen, die auch von der Molekularkonformation der Verbindung 2 differiert, Bindungslängen und -winkel in 1 und in 2 aber übereinstimmen, müssen wir die Unterschiede in den Konformationen des Naphthalinteils der Moleküle und teilweise der 1.8-Substituenten auf die packungsbedingt verschiedene kristallographische Umgebung der drei Moleküle zurückführen. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, daß in aromatischen Systemen Abweichungen einzelner Atome aus der aromatischen Ebene — wie sie ja auch im unsubstituierten Naphthalin gefunden wurden¹⁸⁾ — im Vergleich zu Bindungsenergien geringe Energiedifferenzen im System herbeiführen, die durch Packungseffekte im Kristall kompensiert werden; umgekehrt ergibt sich, daß Bindungshybridisierung und Bindungsenergien in konjugierten Systemen durch Abweichungen von Atomen aus der Konjugationsebene bis zu etwa 0.02 Å, wie sie auch in anderen Verbindungen beobachtet wurden^{*)}^{19,20)}, nicht nennenswert verändert werden.

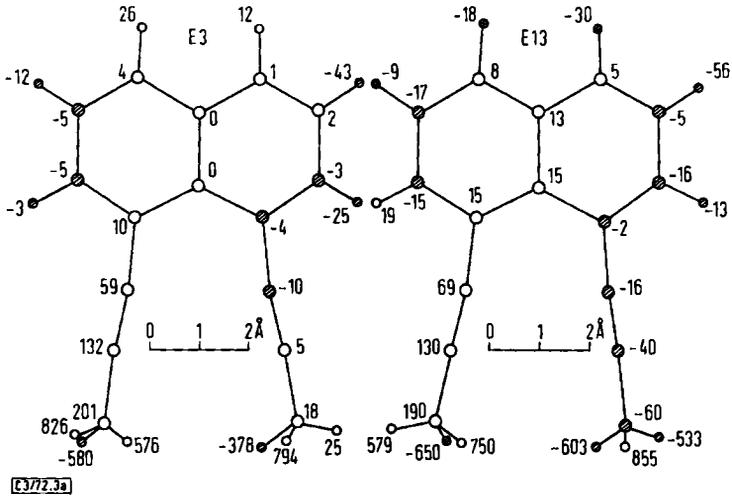
*) Weitere sterisch gehinderte aromatische Systeme sind in l. c.²⁾ angegeben.

17) V. Schomaker, J. Waser, R. E. Marsh und G. Bergman, Acta crystallogr. [Copenhagen] **12**, 600 (1959).

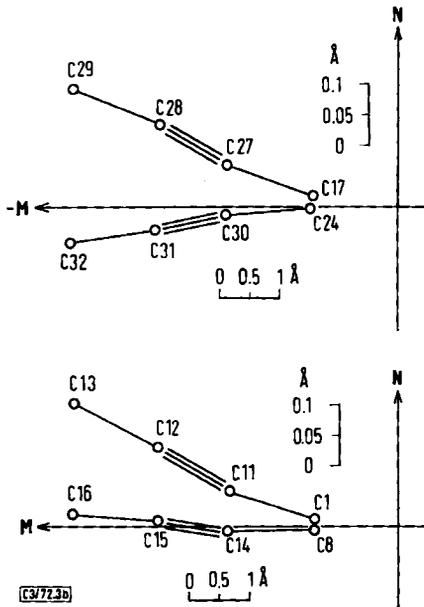
18) D. W. J. Cruickshank und R. A. Sparks, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **258**, 270 (1960).

19) A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] **B 1970**, 1427.

20) A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt †, Chem. Ber. **104**, 3289 (1971).



Abbild. 3a. Projektionen der in der asymmetrischen Einheit befindlichen beiden Moleküle von 1 auf E3 und E13. Abweichungen der Atome aus der Ebene sind angegeben in $\text{Å} \times 10^3$



Abbild. 3b. Seitenansichten der Substituentenkette der beiden Moleküle von 1, bezogen auf E3 und E13. Die Abweichungen aus der Ebene sind zehnfach vergrößert

Tabelle 6a

Gleichungen der "besten Ebenen" durch die Moleküle.

	<u>Schwerpunkt</u>	\bar{u}^*	\bar{v}^*	\bar{g}^*
E 1	$\bar{x} = 0.06300$	$\bar{u} = 8.3029$	6.6887	-8.6332
(C1-4,9,10)	$\bar{y} = 0.19540$	$\bar{v} = 13.0056$	-4.3881	3.6644
	$\bar{z} = -0.02345$	$\bar{w} = 0.1546$	9.9279	7.4362
E 2	-0.09401	-9.7091	6.2925	-6.1986
(C5-10)	0.18658	-11.9925	-4.9922	7.0026
	-0.00924	-0.1239	-9.9015	-7.4698
E 3	-0.01557	15.3783	0.5756	-2.2941
(C1-10)	0.19131	1.2632	-7.9961	9.0783
	-0.01678	0.1263	9.9141	7.4551
E 4	-0.02154	15.3779	0.5713	-2.3009
(C2-7,10)	0.21651	1.2664	-8.0219	9.0582
	-0.05031	0.1401	9.8935	7.4773
E 5	0.11360	-5.1585	-7.2618	9.4137
(C1, 2, 11)	0.11781	-14.5427	2.5390	-1.7926
	0.08162	-0.0503	10.1661	7.1726
E 6	-0.10636	-7.4655	7.0875	-7.3111
(C7, 8, 14)	0.10388	-13.5040	-3.8363	5.7976
	0.10026	-0.1119	-9.8796	-7.4962
E 7	0.12524	3.5699	-7.3353	8.9748
(C1, 11-13)	0.03398	14.4675	4.4248	-1.6514
	0.20354	4.0037	-9.4452	-7.7432
E 8	-0.07858	1.5439	7.9111	-9.3862
(C8, 14-16)	0.01683	15.1803	-2.2779	-1.6473
	0.21661	2.2942	9.7381	7.2397
E 9	0.00609	-15.3773	-0.7386	2.1841
(C1, 8,9	0.10050	-1.2747	7.8711	-9.1693
11, 14)	0.10508	-0.1327	10.0029	7.3764
E10	0.02403	-15.3701	-0.9168	2.0889
(C11, 12, 14,	0.02534	-1.3016	7.6019	-9.3570
15)	0.20948	-0.4123	10.1944	7.1654
E11	0.61203	-9.4705	-7.2027	-5.6406
(C17-20, 25,	0.00625	-12.0910	6.6471	5.1752
26)	0.21884	-1.4908	-8.1544	9.2009
E12	0.45206	9.8628	-8.0717	-5.1334
(C21-26)	0.01675	11.7251	5.5120	4.6400
	0.19885	1.8299	8.1868	-9.1711

Tabelle 6a (Fortsetzung)

E13	0.53207	-15.3362	0.6920	0.3308
(C17-26)	0.01202	-0.3145	9.7634	7.6646
	0.20906	-1.6749	-8.1704	9.1870
E14	0.53405	-15.3375	0.6833	0.3367
(C18-23,26)	0.04303	-0.3338	9.6815	7.7560
	0.23657	-1.6591	-8.2679	9.1098
E15	0.63815	-5.9533	-8.9353	-6.5543
(C17, 18, 27)	-0.09517	-14.1378	4.6829	3.2598
	0.13558	-1.6689	-7.7967	9.4694
E16	0.41411	6.6708	-9.1645	-7.1073
(C23, 24, 30)	-0.07902	13.7781	3.2767	3.0673
	0.10537	1.9412	8.2360	-9.1288
E17	0.62578	3.2847	-10.0482	-7.1750
(C17, 27-29)	-0.20564	14.7987	0.7092	1.8771
	0.04357	2.8833	7.8111	-9.3978
E18	0.41902	-1.6581	-9.4702	-7.6897
(C24, 30-32)	-0.18690	-14.9263	2.9536	0.2096
	0.00835	-3.5359	-8.0114	9.1690
E19	0.52535	-15.3027	0.9276	0.2122
(C17, 24,	-0.10051	-0.1776	9.8244	7.5858
25, 27, 30)	0.10952	-1.9745	-8.0732	9.2557
E20	0.52143	-15.2531	1.0236	-0.0569
(C27, 28,	-0.19600	-0.2904	9.8763	7.5358
30, 31)	0.02601	-2.3152	-7.9978	9.2987

Die Atome der Naphthalinsubstituenten (C1, C11–C13; C8, C14–C16; C17, C27–C29; C24, C30–C32) bilden vier Ebenen mit einer maximalen Auslenkung von 0.004 Å. Die Kette aus den Atomen C1, C11–C13 hebt sich bis zu 0.201 Å über die Ebene des Naphthalins, während die benachbarte Propinylgruppe in der Ebene verharret. Im zweiten Molekül steigt ein Propinylrest (C17, C27–C29) bis 0.190 Å über E13, während sich die zweite Substituentengruppe bis zu -0.060 Å unter E13 senkt. Da sich die beiden Phenyläthinyllgruppen in **2** in gleicher Richtung über die Naphthalinebene erheben, müssen wir in **1** den Overcrowding-Effekt als Hauptursache dieser Konformationsverschiedenheit ausschließen.

E9 (C1, C8, C9, C11, C14) weist eine maximale Abweichung von 0.016 Å auf; für E19 ist dieser Wert 0.022 Å. In E10 (C11, C12, C14, C15) und E20 erreichen die Auslenkungen bis zu 0.011 und 0.018 Å.

Tabelle 6b

Abweichungen der Atome aus den "besten Ebenen" in $\text{\AA} \cdot 10^3$

Atom	E1	(E11)	E2	(E12)	E3	(E13)	E4	(E14)	E5	(E15)
C1 (C17)	7	9	-12	9	10	15	17	39	0	0
C2 (C18)	-4	-5	4	52	-5	-15	1	3	0	0
C3 (C19)	-2	-4	7	57	-5	-17	-3	-13	46	50
C4 (C20)	5	8	-2	22	4	8	3	4	87	98
C5 (C21)	-3	-25	1	0	1	5	-2	-1	105	93
C6 (C22)	-5	-51	-2	-3	2	-5	0	-6	95	57
C7 (C23)	-12	-65	0	4	-3	-16	0	-2	45	-7
C8 (C24)	-12	-38	1	-1	-4	-2	1	21	8	-20
C9 (C25)	-4	-5	-2	-2	0	15	5	31	23	23
C10 (C26)	-2	-3	1	3	0	13	0	16	70	76
C11 (C27)	54	62	-63	-47	59	69	69	108	0	0
C12 (C28)	126	124	-138	-108	132	130	146	180	34	18
C13 (C29)	193	184	-210	-169	201	190	219	255	53	25
C14 (C30)	-21	-58	5	9	-10	-16	-2	21	-44	-88
C15 (C31)	-8	-88	-12	28	5	-40	17	8	-64	-157
C16 (C32)	2	-112	-27	42	18	-60	33	3	-96	-232
H33 (H45)	-1	38	2	26	-3	19	5	42	-21	18
H34 (H46)	-7	15	14	60	-12	-9	-11	-10	48	78
H35 (H47)	29	-17	-22	49	26	-18	23	-32	141	110
H36 (H48)	10	-56	-9	38	12	-30	7	-45	146	65
H37 (H49)	-50	-110	43	40	-43	-26	-46	-42	73	23
H38 (H50)	-37	-74	22	-9	-25	-13	-22	4	13	-21
H39 (H51)	818	583	-834	-549	826	579	844	647	663	407
H40 (H52)	566	-660	-585	658	576	-650	594	-581	419	-830
H41 (H53)	-588	737	572	-735	-580	750	-581	819	-744	567
H42 (H54)	778	802	-804	-673	794	855	811	921	666	667
H43 (H55)	7	-649	-34	591	25	-603	40	-536	-87	-791
H44 (H56)	-393	-594	368	508	-378	-533	-361	-469	-513	-713

Tabelle 6b (Fortsetzung)

Atom	E6	(E16)	E7	(E17)	E8	(E18)	E9	(E19)	E10	(E20)
C1 (C17)	-11	28	-2	1	370	-296	-16	-22	1	-44
C2 (C18)	9	85	318	100	503	-467	-39	-68	-21	-112
C3 (C19)	15	98	304	61	472	-464	-22	-58	34	-93
C4 (C20)	7	58	-29	-76	301	-294	14	-5	106	-10
C5 (C21)	7	17	-681	-266	-44	4	50	40	181	89
C6 (C22)	2	1	-997	-331	-196	138	62	47	194	119
C7 (C23)	0	0	-990	-282	-175	128	40	25	136	90
C8 (C24)	0	0	-673	-184	0	-1	11	11	68	45
C9 (C25)	0	12	-340	-119	169	-139	3	8	58	18

Tabelle 6b (Fortsetzung)

Atom	E6	(E16)	E7	(E17)	E8	(E18)	E9	(E19)	E10	(E20)
C10 (C26)	6	25	-348	-157	140	-140	21	18	113	36
C11 (C27)	-65	-34	1	1	468	-266	13	16	-11	-18
C12 (C28)	-143	-99	4	-3	599	-244	68	62	10	15
C13 (C29)	-219	-166	-3	2	723	-225	116	104	16	42
C14 (C30)	0	0	-701	-140	0	1	-11	-13	11	17
C15 (C31)	-21	11	-783	-100	0	1	-5	-43	-10	-15
C16 (C32)	-40	16	-864	-51	0	-1	-6	-71	-44	-48
H33 (H45)	6	62	548	145	633	-536	-57	-54	-65	-119
H34 (H46)	25	109	530	107	571	-561	-35	-63	20	-115
H35 (H47)	-11	89	-73	-87	295	-304	49	-20	167	-18
H36 (H48)	0	61	-690	-252	-41	-40	72	11	227	64
H37 (H49)	47	41	-1181	-358	-366	188	36	17	195	109
H38 (H50)	20	-22	-1187	-342	-303	238	24	42	120	124
H39 (H51)	-843	-541	-465	-313	1418	56	728	475	612	392
H40 (H52)	-595	666	-502	829	1027	-1026	494	-734	392	-791
H41 (H53)	562	-739	881	-587	23	397	-678	671	-794	618
H42 (H54)	-818	-901	-1549	-948	808	901	762	839	710	859
H43 (H55)	-48	567	-1090	552	-105	-618	12	-631	-16	-623
H44 (H56)	354	476	-288	375	-282	-391	-419	-534	-480	-496

Intra- und intermolekulare Kontakte

Intra- und intermolekulare Kontakte erscheinen in den Tab. 7 und 8. Der Overcrowding-Effekt der 1.8-Substitution vergrößert den C1...C8 (C17...C24)-Abstand auf mittlere 2.556 Å verglichen mit dem gemittelten C4...C5 (C20...C21)-Abstand von 2.453 Å. Die *peri*-Substituenten nähern sich im 1...5 Kontakt auf durchschnittlich 2.874(4) Å; im 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin (**2**) ist dieser Wert um 0.015 Å kleiner. Die geringen Unterschiede der einzelnen der erwähnten Kontakte in beiden Molekülen von **1** und in **2**, 2.870, 2.877 und 2.859 Å, gehen konform mit der Abweichung der 1.8-Substituenten in gleicher Richtung über die Naphthalinebene in **2** (2.859) und der sich von C11—C14 nach C27—C30 vergrößernden Abweichung der benachbarten Substituentenkettens in entgegengesetzter Richtung aus E3 und E13. Die C12...C15- und C28...C31-Kontakte (3.396(1) Å) sind aus gleichem Grunde länger als in **2** (3.307 Å), aber auch deshalb, weil der mittlere C1—C11—C12-Winkel von 173.5° um 0.5° kleiner ist als in **2**. Der Abstand der Methylkohlenstoffe ist in **1** ebenfalls bedeutend größer (3.879(4) Å) als in **2** (3.674 Å), ohne daß nennenswert kurze Kontakte der Methylprotonen untereinander oder mit den Methylkohlenstoffen auftreten. Da die intramolekularen Kontakte der 1.8-Substituenten in beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit von **1** annähernd gleich lang sind und gleichzeitig mit wachsender Entfernung vom Naphthalinkern größer werden als in **2**, vermuten wir, daß die thermische Bewegung und insbesondere die Drehschwingung der Methylgruppen den wirksamen van der Waals-Radius gegenüber einem ruhenden Methylrest in gleicher geometrischer Lage vergrößern, wogegen in **2** diese Kontakte

Tabelle 7

Intramolekulare Kontakte in Å.

1...3 Kontakte		1...3 Kontakte	
C1...C3	2.435	C17...C19	2.432
C1...C8	2.556	C17...C24	2.556
C1...C10	2.456	C17...C26	2.452
C1...C12	2.623	C17...C28	2.623
C2...C4	2.387	C18...C20	2.380
C2...C9	2.441	C18...C25	2.444
C2...C11	2.408	C18...C27	2.401
C3...C10	2.420	C19...C26	2.412
C4...C9	2.470	C20...C25	2.470
C4...C5	2.449	C20...C21	2.457
C5...C7	2.386	C21...C23	2.383
C5...C9	2.471	C21...C25	2.469
C6...C8	2.437	C22...C24	2.437
C6...C10	2.415	C22...C26	2.421
C7...C9	2.437	C23...C25	2.439
C7...C14	2.405	C23...C30	2.417
C8...C10	2.453	C24...C26	2.453
C8...C15	2.630	C24...C31	2.629
C9...C11	2.541	C25...C27	2.553
C9...C14	2.540	C25...C30	2.533
C11...C13	2.658	C27...C29	2.656
C14...C16	2.658	C30...C32	2.654

1...4 Kontakte \leq 3,60 Å

C1...C4	2.808	C17...C20	2.804
C1...C14	3.070	C17...C30	3.059
C2...C10	2.785	C18...C26	2.779
C2...C12	3.430	C18...C28	3.403
C3...C9	2.841	C19...C25	2.840

Tabelle 7 (Fortsetzung)

1...4 Kontakte \leq 3,60 Å

C5...C8	2.809	C21...C24	2.804
C6...C9	2.839	C22...C25	2.838
C7...C10	2.781	C23...C26	2.788
C7...C15	3.424	C23...C31	3.453
C8...C11	3.067	C24...C27	3.086

1...5 Kontakte \leq 3,60 Å

C11...C14	2.870	C27...C30	2.877
-----------	-------	-----------	-------

Ausgesuchte Kontakte

C12...C15	3.397	C28...C31	3.395
C11...C15	3.354	C27...C31	3.304
C12...C14	3.327	C28...C30	3.379
C13...C16	3.882	C29...C32	3.875
C13...H42	3.71	C29...H54	3.91
C13...H43	4.70	C29...H55	3.37
C13...H44	3.25	C29...H56	4.59
C16...H39	4.48	C32...H51	4.77
C16...H40	3.42	C32...H52	3.66
C16...H41	4.42	C32...H53	3.44

Methylprotonenkontakte \leq 4,0 Å

H39...H44	3.87	H52...H54	3.86
H40...H42	3.13	H52...H55	2.97
H40...H44	2.80	H53...H54	3.28
H41...H44	3.65	H53...H55	3.01

durch anziehende van der Waals-Kräfte zwischen den eng benachbarten, fast parallelen Phenylresten verkürzt werden. Die beschriebene van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen in **1** wird zusammen mit intermolekularen Wechselwirkungen die Verkleinerung des mittleren C11—C12—C13-Winkels von 180° auf 176,7° verursachen.

Die übrigen intramolekularen Kontakte stimmen gut mit den Werten in **2** überein. Die beschriebene Konformation von **1**, vornehmlich die Analyse der intramolekularen Kontakte, erklärt das Fehlen starker Wechselwirkungseffekte der 1,8-Substituenten in den spektroskopischen Daten dieser Verbindung im Grundzustand des Moleküls³⁾.

Tab. 8 zeigt, daß diskutierbare, intermolekulare Kontakte nicht auftreten.

Tab. 8. Intermolekulare Kontakte in Å *)

A_{000}	$A_{\bar{1}00}$		$\bar{B}_{\bar{1}10}$	
C15.....	C18	3.594	C31.....	H47
				2.76
	$B_{0\bar{1}0}$		\bar{A}_{100}	
C18.....	C29	3.574	C2.....	C28
C19.....	C29	3.580	C20.....	C32
				3.589
	\bar{A}_{000}		C23.....	C27
C1.....	C8	3.594	C25.....	C30
C3.....	C15	3.580		
				3.595
				3.591

*) Bezeichnung äquivalenter Positionen: A x, y, z ;

$$B \ x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \bar{A} \ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{B} \ \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$$

Apqr bezieht sich auf die fraktionellen Koordinaten

$$p + x, q + y, r + z.$$

Die obere Grenze der Kontakte liegt bei: C . . . C \leq 3.60 Å
C . . . H \leq 2.80 Å
H . . . H \leq 2.40 Å.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. *H. A. Staab* für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir herzlich für die finanzielle Unterstützung. Substanz von **1** wurde dankenswerterweise von Herrn Dr. *A. Nissen* zur Verfügung gestellt.

[3/72]