

Axel E. Jungk\*) und Gerhard M. J. Schmidt †

Über Bindungselektronendichten, II<sup>1)</sup>

## Approximierung der Differenzelektronenverteilung in den Acetylendreifachbindungen von 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin und der Acetylendicarbonsäure

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

(Eingegangen am 4. April 1972)

An 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin (1) und Acetylendicarbonsäure (2) wird an Hand einer Parameterverfeinerung nur mit Reflexen höherer Ordnung (1, 2) und einer Rigid-Body-Motion-Analyse (2) unter Nullgewichtung der Acetylenatome demonstriert, daß der Gebrauch sphärisch symmetrischer Atomformfaktoren in der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung die Ortsparemeter (ca. 0.006 Å) und Temperaturparameter (ca. 0.016 Å<sup>2</sup>) insbesondere der sp-Kohlenstoffatome verfälscht. Die normalen und die unter Berücksichtigung dieser Fehler synthetisierten Differenzelektronendichteverteilungen für die Dreifachbindungen unterscheiden sich wesentlich; in letzteren erscheint am Platz des Atoms eine tiefe Mulde „negativer“ Elektronendichte, die im Bindungszentrum für eine 1.178 Å lange Dreifachbindung (2) gegen Null strebt. Eine Verlängerung der Dreifachbindung in 2 auf 1.210 Å, die durch spektroskopische Ergebnisse gerechtfertigt wird, baut ein deutliches Maximum an Elektronendichte im Bindungszentrum auf.

Studies in Bonding Electron Density, II<sup>1)</sup>

### Approximate Difference Electron Density Distributions in the Triple Bonds of 1.8-Bis(phenylethynyl)naphthalene and of Acetylenedicarboxylic Acid

For 1.8-bis(phenylethynyl)naphthalene (1) and acetylenedicarboxylic acid (2) we demonstrate by means of a) high-angle refinement (1, 2) and b) a rigid-body-motion analysis (2) wherein the sp-carbon atoms are zero-weighted that the use of spheric symmetrical scattering factors during the least-squares refinement process results in artefacts in the values obtained for the positional (ca. 0.006 Å) and thermal (ca. 0.016 Å<sup>2</sup>) parameters of the sp-carbon atoms. The usual difference electron density map for the triple bond region was compared to the map, wherein these artefacts had been accounted for and the two were found to differ substantially. In the latter (in 2) the difference density displays a deep trough at the atom site and approximates zero for a triple bond of 1.178 Å length at the bond centre. Lengthening the bond to 1.210 Å, which is justified by spectroscopical results, generates a significant maximum of difference electron density at the triple bond centre.

\*) Jetzt: Metallgesellschaft AG, 6 Frankfurt, Reuterweg 14.

<sup>1)</sup> I. Mittel.: H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] B 1970, 497.

Wie aus einem Vergleich der Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen und den entsprechenden Neutronenbeugungsanalysen hervorgeht, verursacht der Gebrauch sphärisch symmetrischer Atomformfaktoren während der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Strukturparameter systematische Artefakte in den verfeinerten Orts- und den Temperaturparametern der Atome<sup>2-7)</sup>, insbesondere der ersten und zweiten Reihe des Periodensystems. Da die Asymmetrie der Bindungselektronen von drei Dimensionen im tetraedrischen Kohlenstoff auf die eine Dimension des Dreifach-Einfachbindungsvektors in der Acetylenbindung reduziert und deswegen vergrößert wird, sollten die genannten Artefakte hier verstärkt auftreten. Erste Indizien dafür sind die negativen Differenzelektronendichten in den Dreifachbindungen von 5.6.11.12.17.18-Hexadehydro-tribenzo[*a,e,i*]cyclododecen und der Acetylendicarbonsäure<sup>1)</sup>. Gleichzeitig sind die röntgenographisch bestimmten C≡C-Dreifachbindungs-längen um mehrere hundertstel Å kleiner als spektroskopische Werte<sup>8)</sup>.

### Experimentelles

Zur Bestimmung einer approximativen Differenzelektronenverteilung in der Acetylen-dreifachbindung wurden die Diffraktometerdaten der Strukturanalysen von 1.8-Bis-phenyl-äthynyl-naphthalin<sup>9)</sup> (1) und der Acetylendicarbonsäure (2)<sup>9)</sup> verwendet. Wesentliche In-

Tab. 1. Daten der Röntgenanalyse von 1 und 2

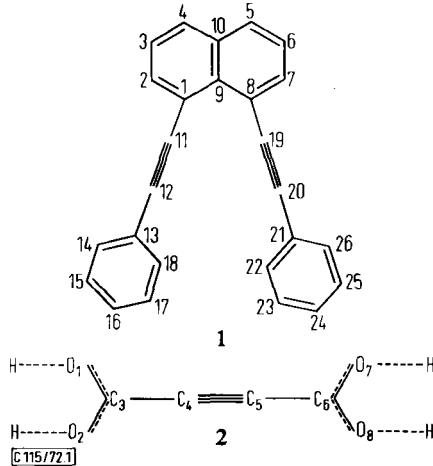
	1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin (1) C <sub>26</sub> H <sub>16</sub>	Acetylendicarbonsäure (2) C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Schmp.	99–100°	175° (Zers.)
<i>a</i> (Å)	15.052	14.897
<i>b</i>	11.816	6.420
<i>c</i>	10.025	4.863
$\beta$	91.70°	90.90°
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	P 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>n</i>	4	4
Meßmethode	Lochstreifengesteuertes Diffraktometer; MoK $\alpha$ , Differenzfilter (Zr, Y) <sup>a)</sup>	G. E. Goniostat CuK $\alpha$ , stationärer Zähler und Kristall
( $\sin \Theta/\lambda$ ) max Å <sup>-1</sup>	0.65 <sup>b)</sup>	0.64
<i>R</i> -Wert	0.066	0.046
ohne unbeob. Reflexe	0.060	0.045
Mittlere Standardabweichung in Bindungslängen (Å)	0.003	0.002

a) Eine experimentelle Extinktionskorrektur wurde durchgeführt.

b) Zusätzlich wurden die 285 stärksten (einschließlich 58 unbeobachteter) Reflexe zwischen  $\sin \Theta/\lambda = 0.65$  und  $0.86 \text{ \AA}^{-1}$  vermessen.

- 2) B. Dawson, Acta crystallogr. [Copenhagen] 17, 990 (1964), und Austral. J. Chem. 18, 595 (1965).
- 3) A. M. O'Connell, A. I. M. Rae und E. N. Maslen, Acta crystallogr. [Copenhagen] 21, 208 (1966).
- 4) P. Coppens und C. A. Coulson, Acta crystallogr. [Copenhagen] 23, 718 (1968).
- 5) L. H. Jensen und M. Sundaralingam, Science [Washington] 145, 1185 (1964).
- 6) P. Coppens, Acta crystallogr. [Copenhagen] B 24, 1272 (1968), und A 25, 180 (1969).
- 7) P. Coppens und A. Vos, Acta crystallogr. [Copenhagen] B 27, 146 (1971).
- 8) A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. 104, 3272 (1971).
- 9) V. Benghiat, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, in Vorbereitung.

formationen über die Röntgenanalysen von **1** und **2** finden sich in Tab. 1. Die Verbindungen schienen für die folgende Untersuchung geeignet zu sein, weil sie beide in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  kristallisieren, in **1** zwei kristallographisch unabhängige Dreifachbindungen vorliegen und in **2** die sp-Kohlenstoffe gleich substituiert sind. Wir glauben nicht, daß der Abbruchseffekt<sup>10)</sup>, systematische Meßfehler aus z. B. Extinktion und thermodiffuser Streuung oder auch der Disorder der Carboxylwasserstoffe von **2** die Tendenz unserer Untersuchungen über die Acetylenbindung bedeutsam verändern.



Abbild. 1. 1,8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin (**1**) und Acetylenedicarbonsäure (**2**): Numerierung der Atome

Zur Verringerung des Asymmetrie-Einflusses der Bindungselektronen auf die Atomparameter wurden der Maßstabsfaktor  $k$  sowie die Orts- und Temperaturparameter der Nichtwasserstoffe in **1** auf Basis der symmetrischen Atomformfaktoren für C von *Berghuis* et al.<sup>11)</sup> unter jeweils Ausschluß von Strukturparametern  $F$  mit (willkürlichem)  $\sin\Theta/\lambda_F \leq 0.245, 0.365$  und  $0.425 \text{ \AA}^{-1}$  extensiv verfeinert. Ein höheres  $\sin\Theta/\lambda$  als untere Grenze für Strukturparameter in der Verfeinerung führte zu einem ungünstigen Verhältnis von Zahl der Parameter/Zahl der beob. Reflexe. Alte und neue Bindungslängen von **1** erscheinen in Tab. 2a; in Tab. 2b sind die entsprechenden Mittelwerte chemisch gleichwertiger Bindungen in **1** aufgeführt. Die besten Ebenen durch die 4 Acetylenatome von **1** werden in Tab. 3 in Anlehnung an die Methode von *Schomaker* et al.<sup>12)</sup> definiert. Die orthogonalen Achsen von Einheitslänge dieser Ebenen, L, M, N, sind bezogen auf  $a^*, b^*, c^*$ . Die anisotropen Temperaturparameter  $V_{11}, V_{22}, V_{33}$ , bezogen auf L, M, N, erscheinen für die normale Verfeinerung und für die Verfeinerung mit einer  $\sin\Theta/\lambda_F \geq 0.424 \text{ \AA}^{-1}$ -Grenze mit ihren Differenzen in Tab. 4. Die L, M, N-Koordinaten einiger Atome von **1** sind in Tab. 5 aufgeführt.

Zur Berechnung der Differenzelektronendichteverteilung in den Dreifachbindungen wurde angenommen, daß die Dichte  $\rho$  an einem Punkt  $(L, M, N)$  gleich ist  $\rho(L, M, N) = \rho(\bar{L}, M, \bar{N}) = \rho(L, M, \bar{N})$ ; aus diesen Werten wurde die mittlere Dichte  $\bar{\rho}$  berechnet. Diese Annäherung stützt sich auf die approximative  $mm$ -Symmetrie der Acetylenatome in ihrer besten Ebene.

<sup>10)</sup> R. Allmann, Acta crystallogr. [Copenhagen] **22**, 431, und 432 (1967).

<sup>11)</sup> J. Berghuis, I. M. Haanappel, M. Potters, B. O. Loopstra, C. H. MacGillavry und A. L. Veenedal, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 478 (1955).

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

Tabelle 2a

Bindungslängen von  $\underline{1}$  nach Verfeinerung unter Ausschluß von Reflexen mit  $\sin \theta/\lambda \leq s$ .

Bindung	$s = 0$	$10^3 \times s$	$s = 0.245$	$10^3 \times s$	$s = 0.365$	$10^3 \times s$	$s = 0.425$	$10^3 \times s$
1 - 2	1.381	- 6	1.375	- 2	1.379	- 6	1.375	
8 - 7	1.382	- 3	1.379	1	1.383	+ 7	1.389	
1 - 9	1.440	- 2	1.438	- 6	1.434	- 2	1.438	
8 - 9	1.429	+ 3	1.432	+ 4	1.433	+ 4	1.433	
1 - 11	1.440	- 5	1.435	- 9	1.431	- 5	1.435	
8 - 19	1.443	- 3	1.440	- 12	1.431	- 15	1.428	
2 - 3	1.395	+ 2	1.397	+ 3	1.398	+ 10	1.405	
7 - 6	1.396	- 4	1.392	- 3	1.393	+ 3	1.399	
3 - 4	1.360	- 3	1.357	+ 9	1.369	+ 13	1.373	
6 - 5	1.356	- 4	1.352	- 5	1.351	- 3	1.353	
4 - 10	1.410	0	1.410	- 8	1.402	- 8	1.402	
10 - 5	1.411	0	1.411	+ 1	1.412	- 1	1.410	
9 - 10	1.427	0	1.427	+ 12	1.439	+ 15	1.442	
11 - 12	1.191	+ 9	1.200	+ 9	1.200	+ 8	1.199	
19 - 20	1.188	+ 8	1.196	+ 18	1.206	+ 17	1.205	
12 - 13	1.439	- 1	1.438	+ 2	1.441	- 1	1.438	
20 - 21	1.439	- 6	1.433	- 8	1.431	- 12	1.427	
13 - 14	1.391	+ 1	1.392	+ 2	1.393	+ 8	1.399	
21 - 22	1.390	+ 1	1.391	+ 7	1.397	+ 14	1.404	
15 - 16	1.382	- 15	1.377	0	1.382	+ 8	1.390	
23 - 24	1.378	- 5	1.373	11	1.379	+ 4	1.382	
16 - 17	1.375	0	1.375	+ 5	1.380	+ 2	1.377	
24 - 25	1.374	- 1	1.373	- 12	1.366	- 15	1.359	
17 - 18	1.381	- 7	1.374	+ 4	1.385	+ 20	1.401	
25 - 26	1.387	- 3	1.384	+ 5	1.392	+ 10	1.397	
18 - 13	1.388	+ 2	1.390	+ 1	1.389	- 9	1.379	
26 - 21	1.393	+ 2	1.395	- 5	1.388	- 3	1.390	
14 - 15	1.387	- 7	1.380	- 9	1.378	- 7	1.380	
22 - 23	1.377	+ 2	1.379	+ 10	1.387	+ 12	1.389	

Tabelle 2b

Gemittelte Bindungslängen von  $\underline{1}$  und ihre Unterschiede ( $\bar{\Delta} \times 10^3$ ), bezogen auf die Werte aus der Verfeinerung mit allen Reflexen nach Ausschluß von Reflexen mit  $\sin \theta/\lambda \leq s$ .

Bindung	$s = 0$	$10^3 \times s$	$s = 0.245$	$10^3 \times s$	$s = 0.365$	$10^3 \times s$	$s = 0.425$	$10^3 \times s$
1 - 2	1.3815	-4.5	1.377	- 0.5	1.381	0.5	1.382	
1 - 9	1.4345	0.5	1.435	- 1.0	1.4335	1.0	1.4355	
1 - 11	1.4415	-4.0	1.4375	-10.5	1.431	-10.0	1.4315	
2 - 3	1.3955	-1.0	1.3945	0	1.3955	6.5	1.402	
3 - 4	1.358	-3.5	1.3545	2.0	1.360	5.0	1.363	
4 - 10	1.4105	0.0	1.4105	- 2.5	1.408	-4.5	1.406	
11 - 12	1.1895	8.5	1.198	+13.5	1.203	+12.5	1.202	
12 - 13	1.439	-3.5	1.4355	-3	1.436	-6.5	1.4325	
13 - 14	1.3905	1.0	1.3915	4.5	1.395	11.0	1.4015	
14 - 15	1.3820	-3.0	1.3795	0	1.3825	2.0	1.3845	
15 - 16	1.380	-5.0	1.375	0.5	1.3805	6.0	1.386	
16 - 17	1.3745	-0.5	1.374	-1.5	1.373	-6.5	1.368	
17 - 18	1.384	-5.0	1.379	4.5	1.3885	15.0	1.399	
18 - 13	1.3905	+2.0	1.3925	-2.0	1.3885	-5.0	1.3845	

Tabelle 2c  
Daten der Verfeinerung

	S = 0	S=0.245	S=0.365	S=0.425
R für alle Reflexe	0.066	0.067	0.068	0.070
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	4354	4131	3629	3215
Zahl der unbeob. Reflexe	1926	1913	1843	1753
Zahl der verfeinerten Parameter $\underline{n}$	299 <sup>+</sup>	235 <sup>++</sup>	235 <sup>++</sup>	235 <sup>++</sup>
Verhältnis $\frac{F_0}{\underline{n}}$	8.1	9.4	7.6	6.2

<sup>+</sup> Einschließlich der Wasserstoff-Parameter

<sup>++</sup> Die Wasserstoffe wurden nicht verfeinert.

Tabelle 3

Definition der besten Ebenen von  $\underline{l}$  durch C11, C12, C19, C20 mittels eines orthogonalen  $\underline{L}, \underline{M}, \underline{N}$ -Koordinatensystems<sup>+</sup>, bezogen auf die reziproken Zellachsen  $\underline{a}^*$ ,  $\underline{b}^*$ ,  $\underline{c}^*$  nach Verfeinerung mit verschiedenen S-Grenzen.

S	Schwerpunkt	$\underline{a}^*$	$\underline{b}^*$	$\underline{c}^*$
0	$\underline{x} = 0.01102$	$\underline{L} = -10.0216$	-7.7058	-3.4342
	$\underline{y} = 0.02515$	$\underline{M} = -9.2502$	8.9192	-2.1140
	$\underline{z} = 0.26265$	$\underline{N} = -6.3691$	-0.8290	9.1781
0.245	0.01110	-10.0150	-7.7093	-3.4371
	0.02512	-9.2561	8.9156	-2.1132
	0.26272	-6.3709	-0.8343	9.1772
0.365	0.01113	-10.0002	-7.7168	-3.4440
	0.02499	-9.2635	8.9087	-2.1191
	0.26292	-6.3632	-0.8392	9.1733
0.425	0.01122	-10.0232	-7.7005	-3.4403
	0.02519	-9.2280	8.9255	-2.1362
	0.26287	-6.3987	-0.8097	9.1707

<sup>+</sup>  $\underline{L}$  und  $\underline{M}$  definieren die Ebene;  $\underline{N}$  ist die Normale auf die Ebene.

Die asymmetrische Einheit hat folgende Bereiche:  $0 \leq L \leq 2.4$ ;  $-2 \leq M \leq 2$ ;  $0 \leq N \leq 1.6 \text{ \AA}$ . Die Standardabweichung  $\sigma(\rho)$  wurde aus dem Übereinstimmungsfaktor  $R$  ( $= \sum |kF_0 - |F_c|| / \sum kF_0$ ) berechnet und beträgt für vierfach gemittelte Punkte  $0.041 e/\text{\AA}^3$ , ohne

Tabelle 4

Anisotrope Temperaturfaktoren der Atome in  $\underline{1}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ), bezogen auf  $\underline{L}$ ,  $\underline{M}$ ,  $\underline{N}$  (Tab.3) der normalen Verfeinerung und der Verfeinerung mit  $\sin\theta/\lambda_F \geq 0.425 \text{\AA}^{-1}$ .

Atom	$\sin\theta/\lambda_F \geq 0$	$V_{11}$		$V_{22}$		$V_{33}$	
		0	0.425	0	0.425	0	0.425
C1	57	58	48	48	46	47	
C8	53	54	40	41	43	43	
C2	50	50	69	69	65	65	
C7	51	48	53	55	62	62	
C3	60	60	64	64	71	69	
C6	58	57	52	52	69	64	
C4	71	72	48	45	62	60	
C5	69	68	43	42	57	56	
C9	53	57	44	40	37	36	
C10	58	59	45	46	44	44	
C11	53	50	60	57	58	61	
C19	53	51	48	49	53	52	
C12	49	49	59	57	64	65	
C20	51	52	49	48	61	61	
C13	42	43	52	51	61	63	
C21	47	46	41	40	57	60	
C14	54	52	65	68	71	68	
C22	55	54	48	49	59	58	
C15	68	66	71	68	78	79	
C23	66	64	52	51	70	72	
C16	72	69	53	52	82	83	
C24	81	80	39	35	85	87	
C17	69	68	63	62	68	72	
C25	86	84	54	55	71	74	
C18	57	59	62	63	57	56	
C26	70	68	54	57	62	58	

daß systematische Fehler berücksichtigt wurden. Die in der Verfeinerung nullgewichteten Reflexe sind in Tab. 6 aufgeführt. Abbild. 1a, b und 2a, b zeigen die Differenzelektronendichteverteilung für die asymmetrische Einheit in der Ebene der Acetylenatome und senkrecht zu dieser Ebene durch die Mitte der Dreifachbindungen.

Von 2 wurden der Maßstabsfaktor, die Temperatur- und Ortsparameter der Nichtwasserstoffatome verfeinert wie für 1; die Bindungslängen, die aus der normalen Verfeinerung und der Verfeinerung mit  $\sin\theta/\lambda_F \geq 0.425 \text{\AA}^{-1}$  herrühren, finden sich mit Einzelheiten über die Verfeinerung in Tab. 7a; die gemittelten Bindungslängen sind in Tab. 7b. Die beobachteten Temperaturparameter werden in Tab. 7c verglichen. Da die anfangs erwähnten Artefakte hauptsächlich in den Parametern der Acetylenkohlenstoffe auftreten sollten, wurde für das Molekül am Ende der Verfeinerung eine Rigid Body Motion-Analyse in Anlehnung<sup>13)</sup> an

<sup>13)</sup> F. L. Hirschfeld und D. Rabinovich, Acta crystallogr. [Copenhagen] 20, 146 (1966).

Tabelle 5

Koordinaten einiger Atome von  $\frac{1}{2}$ , bezogen auf  $\underline{L}, \underline{M}, \underline{N}$   
aus der S = O-Verfeinerung

Atom	$\underline{L}$	$\underline{M}$	$\underline{N}$
C 4	1.190	-4.814	-0.131
C 5	-1.249	-4.804	-0.156
C 2	2.413	-2.772	-0.068
C 7	-2.451	-2.755	-0.062
C 1	1.260	-2.015	-0.033
C 8	-1.285	-2.014	-0.020
C 11	1.420	-0.584	-0.005
C 19	-1.435	-0.580	0.005
C 12	1.683	0.578	0.004
C 20	-1.668	0.585	-0.004
C 13	1.875	2.004	0.047
C 21	-1.792	2.019	-0.023

Tabelle 6

Null-gewichtete Reflexe von  $\frac{1}{2}$

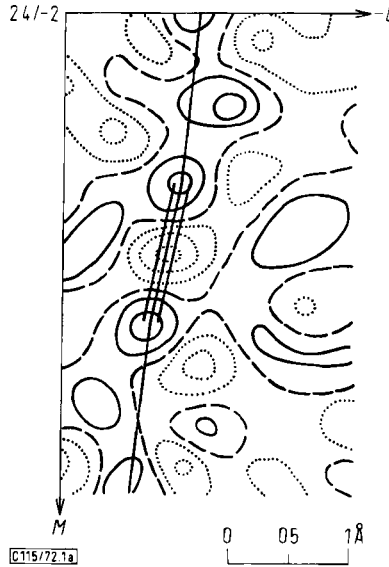
h k l	$F_O$	$F_C$
3 2 0	153.3	-160.0
0 0 2	164.8	-158.3
-2 1 2	123.3	126.8
-1 1 2	111.6	-108.5
2 1 0	76.8	80.9
18 3 0	4.6	1.6
15 7 0	4.3	1.0
1410 0	4.1	-1.0
1011 0	4.0	-1.0
-3 2 1	89.0	-83.5
3 3 1	48.6	49.4
-14 5 1	4.0	1.0
13 7 1	3.9	-1.4
-6 1 2	2.5	0.6
17 3 2	4.1	1.5
3 8 2	2.9	0.1
-1 1 3	95.6	-90.0
-2 8 3	3.3	-1.2
2 11 3	4.5	1.4

Tabelle 6 (Fortsetzung)

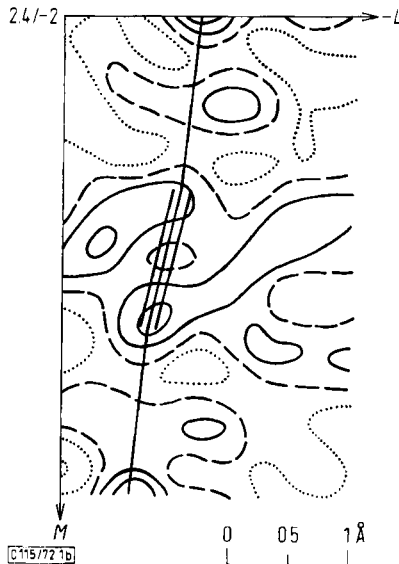
h k l	$F_O$	$F_C$
-8 13 3	4.3	1.6
-3 7 4	2.9	0.8
10 7 4	4.2	-1.2
-5 12 4	4.5	-0.2
-2 11 5	3.9	1.4
4 11 5	4.0	0.5
-3 13 5	3.1	0.9
-5 13 6	4.5	-1.0
3 7 7	4.0	1.7
12 8 7	4.8	1.0
0 8 8	3.8	1.3
-8 9 8	4.1	0.2
-6 11 8	3.3	0.6
-9 0 9	3.6	0.0
7 3 9	4.1	-1.6
9 5 10	4.7	1.8
10 5 10	4.4	-1.8
-5 9 10	4.6	0.6
8 11 1	4.5	-1.6
19 0 5	0.8	-3.4

die Methode von *Cruickshank*<sup>14)</sup> unter Nullgewichtung der Acetylenatome durchgeführt. Die Hauptträgheitsachsen des Moleküls,  $\underline{L}$ ,  $\underline{M}$ ,  $\underline{N}$ , bezogen auf die dimensionslosen Kristallrichtungen  $a^*a$ ,  $b^*b$ ,  $c^*c$ , sind in Tab. 8 definiert. Die kontravarianten Komponenten  $T^{ij}$  des molekularen Translationstensors und die kovarianten Komponenten  $W_{ij}$  des Librationstensors, bezogen auf die Trägheitsachsen, sind in Tab. 9 aufgeführt. Beobachtete und R.B.M.-berechnete Temperaturfaktoren erscheinen in Tab. 10a.

<sup>14)</sup> D. W. J. *Cruickshank*, Acta crystallogr. [Copenhagen] 9, 754, 757 (1956).



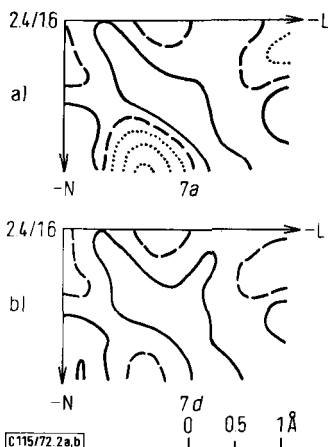
Abbild. 1a. Gemittelte Differenzelektronendichte in der  $LM$ -Ebene der Acetylenatome von **1** für  $S = 0$ . Linienintervall:  $0.05 e/\text{\AA}^3$ ; Nulllinie gestrichelt; Negative Bereiche punktiert



Abbild 1b. Gemittelte Differenzelektronendichte in der  $LM$ -Ebene der Acetylenatome von **1** für  $S = 0.425$

Zur Berechnung der Differenzelektronendichteverteilung wurden die besten Ebenen durch O 1, O 2, C 3, C 4 (E 1) und C 5, C 6, O 7, O 8 (E 2) analog wie für **1** berechnet; das  $L, M, N$ -Koordinatensystem dieser Ebenen und die  $L, M, N$ -Koordinaten der Atome erscheinen in





Abbild. 2a, b. Gemittelte Differenzelektronendichte von 1 durch die Mitte der Dreifachbindung in der LN-Ebene senkrecht zur besten Ebene der Acetylenatome für  $S = 0$  (a) und  $S = 0.425$  (d). Konturen wie für 1

Tabelle 7a

Bindungslängen in  $\underline{z}$  nach Parameterverfeinerung mit  $\sin\theta/\lambda_F \geq S$

Bindung	S = 0	0.425		
01-03	1.244	1.244	Zahl der unbeob.	
02-03	1.262	1.265	Reflexe	112      98
03-04	1.459	1.456	-----	
04-05	1.168	1.178	$\bar{R}$ (für berechn.	
05-06	1.457	1.460	Temper.fakt. der	
06-07	1.261	1.262	sp-Atome, $U_C$ )	0.059      0.061
06-08	1.248	1.242	-----	
			Parameterzahl $\underline{n}$	89      72 <sup>+</sup>
$\bar{R}$ (alle Reflexe)	0.046	0.051	-----	
			$\bar{F}_{beob.}/\underline{n}$	10.3      8.9
Zahl der Refl.			-----	
in der Verfein.	1031	736	+ ) Wasserstoffe wurden nicht verfeinert.	

Tabb. 11 und 12. Es wurde angenommen, daß die Elektronendichte der Ebene 1  $\rho(L, M, N) = \rho(L, \bar{M}, N) = \rho(L, M, \bar{N}) = \rho(L, \bar{M}, \bar{N})$  gleich ist  $\rho(L, M, N)$  von Ebene 2. Diese Mittelwertbildung verkleinert  $\sigma(\rho)$  auf unter  $0.03 e/\text{\AA}^3$  für achtfach gemittelte Punkte. Die asymmetrische Einheit hat die Bereiche  $-0.2 \leq L \leq 2.0, 0 \leq M, N \leq 1.0 \text{\AA}$ . Die Schrittweite in  $L, M, N$  betrug bei den Rechnungen jeweils  $0.2 \text{\AA}$ . Die asymmetrische Einheit der gemittelten Differenzelektronendichteverteilung in der  $LXM$ -Ebene ist in Abbild. 3a, b dargestellt. Die  $LXN$ -Schnitte unterschieden sich nicht wesentlich von den  $LXM$ -Werten und wurden deswegen nicht abgebildet.

Tabelle 7b

Gemittelte Bindungslängen von  $\underline{2}$  und die entsprechenden Differenzen (in  $\text{Å} \times 10^3$ ), bezogen auf die Werte aus der S=O-Verfeinerung.

Bindung	S = 0	$\delta$	0.245	$\delta$	0.365	$\delta$	0.425
O1-C3							
C6-O8	1.2460	0.5	1.2465	-4.0	1.242	-3.0	1.243
O2-C3							
C6-O7	1.2615	0.0	1.2615	0	1.2615	2.0	1.2635
C3-C4							
C5-C6	1.458	0.5	1.4585	2.0	1.460	0	1.458
C4-C5	1.168	0.0	1.168	1.0	1.169	10.0	1.178

Tabelle 7c

Beobachtete Temperaturparameter von  $\underline{2}$  ( $\text{Å}^2 \times 10^{-3}$ ) und ihre Differenzen aus der Verfeinerung mit S = 0 und S = 0.425  $\text{Å}^{-1}$ , bezogen auf die Hauptträgheitsachsen L, M, N.

	$V_{11}$		$\delta$	$V_{22}$		$\delta$	$V_{33}$		$\delta$
O1	35	35	0	61	64	3	74	73	-1
O8	36	36	0	62	63	1	76	77	1
O2	34	36	2	68	71	3	85	82	-3
O7	35	35	0	73	72	-1	69	71	2
C3	30	29	-1	59	57	-2	50	51	1
C6	30	28	-2	56	56	0	51	51	0
C4	34	32	-1	64	66	2	58	59	1
C5	34	31	-3	65	68	3	57	58	1

Die annehmbare Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Temperaturfaktoren der gewichteten Atome in der R.B.M.-Analyse veranlaßte uns, einen zweiten Satz von Differenzsynthesen zu rechnen, in welchen die beobachteten Temperaturparameter der sp-Atome durch die berechneten Werte ersetzt wurden. Die asymmetrische Einheit der LXM-Ebene ist in den Abbild. 4a, b gezeichnet.

Da die Parameterverfeinerung in **1** und **2** mit Reflexen nur höherer Ordnung in einer signifikanten Verlängerung der Dreifachbindungen resultierte, gleichzeitig die spektroskopischen Bindungslängen von z. B. 1.208 und 1.214  $\text{Å}$  \*) in Systemen ohne Resonanzwechselwirkung nicht erreicht worden waren und sich durch vergleichende Röntgen- und Neutronenbeugungsanalysen für sp<sup>3</sup>- und sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffe Artefakte in den Ortsparametern von ca.

\*) Beispiele sind in l.c. 8).

Tabelle 8

Definition der drei Hauptträgheitsachsen von  $\underline{L}$ ,  $\underline{M}$ ,  $\underline{N}$ , bezogen auf die dimensionslosen Zellachsen  $\underline{a}^* \underline{a}$ ,  $\underline{b}^* \underline{b}$ ,  $\underline{c}^* \underline{c}$ .

Schwerpunkt	$S = 0$		
	$\underline{a}^* \underline{a}$	$\underline{b}^* \underline{b}$	$\underline{c}^* \underline{c}$
$\underline{x} = 0.009$	$\underline{L} = 0.950$	-0.062	-0.290
$\underline{y} = 0.260$	$\underline{M} = 0.303$	-0.040	0.957
$\underline{z} = 0.267$	$\underline{N} = 0.071$	0.997	0.021
	$S = 0.425$		
0.015	0.942	-0.075	-0.313
0.254	0.330	0.016	0.949
0.251	0.065	0.997	-0.039

Tab. 9. Kontravariante Komponenten  $T_{ij}$  des molekularen Translationstensors und kovariante Komponenten  $W_{ij}$  des molekularen Librationstensors der molekularen Schwingungen in  $\underline{2}$ , bezogen auf  $L, M, N$  (Tab. 8)

$S = 0$	11	22	33	12	23	13
$T_{ij}$ ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^4$ )	327	478	576	8	5	4
$W_{ij}$ ( $\text{rad}^2 \cdot 10^4$ )	286	-14	16	-7	-2	-3

Schwingungszentrum:  $L: 0.074, M: -0.116, N: 0.128$   
 $S = 0.425$

$T_{ij}$	323	473	592	6	19	1
$W_{ij}$	282	-17	18	0	1	1

Schwingungszentrum:  $L: -0.052, M: -0.057, N: 0.157$

Tab. 10a. Beobachtete und berechnete Temperaturfaktoren von  $\underline{2}$ ,  $V_{ij}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) aus der R.B.M.-Analyse;  $V_{ij}$  sind auf das  $LMN$ -System von Tab. 8 bezogen

Atom	$S = 0$			Atom	$S = 0.425$		
	$V_{11}$	$V_{22}$	$V_{33}$		$V_{11}$	$V_{22}$	$V_{33}$
O 1 obs.	35	61	74	O 1	35	64	73
calc.	34	61	73		34	63	71
O 2	34	68	85	O 2	36	71	82
	34	69	82		34	72	79
C 3	30	59	50	C 3	29	57	51
	33	55	52		32	55	52
C 4**)	34	64	58	C 4**)	32	66	59
	33	49	57		32, 32*)	48, 48*)	59, 59*)
C 5**)	34	65	57	C 5**)	31	68	58
	33	49	57		32, 32*)	48, 49*)	58, 58*)
C 6	30	56	51	C 6	28	56	51
	33	55	51		32	56	52
O 7	35	73	69	O 7	35	72	71
	34	75	70		32	74	71
O 8	36	62	76	O 8	36	63	77
	34	64	77		34	63	78

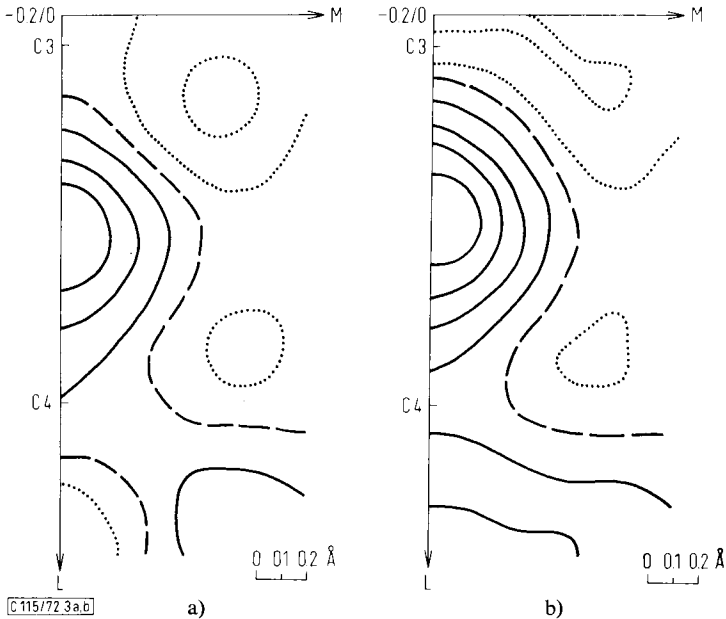
\*) Berechnete Temperaturfaktoren für eine angenommene Dreifachbindungsänge von 1.210  $\text{\AA}$ .

\*\*\*) C4 und C5 wurden in der R.B.M.-Analyse nullgewichtet.

Tabelle 10b

Atomkoordinaten von **2**, bezogen auf die Hauptträgheitsachsen  
 $\underline{L}, \underline{M}, \underline{N}$ .

	$S = 0$		
	$\underline{L}$	$\underline{M}$	$\underline{N}$
O1	-2.540	-0.985	0.477
O2	-2.428	1.030	-0.483
C3	-1.919	-0.018	0.000
C4	-0.461	-0.070	0.010
C5	0.707	-0.113	-0.009
C6	2.164	-0.106	-0.045
O7	2.726	-1.057	-0.654
O8	2.740	0.841	0.529



Abbild. 3a. Asymmetrische Einheit der gemittelten Differenzelektronendichteverteilung von **2** in der besten Ebene ( $LM$ -Schnitt) von O 1, O 2, C 3, C 4 für  $S = 0$  und  $U_0$ . Konturintervall:  $0.05 e/\text{Å}^3$ : Nulllinie gestrichelt. Negative Dichten punktiert

Abbild. 3b. Differenzdichte von **2** für  $S = 0.425$  und  $U_0$ .  
 Die Geometrie ist die von Abbild. 3a

$0.01 \text{ Å}$  ergeben hatten, vermuteten wir, daß eine in **2** symmetrisch auf  $1.210 \text{ Å}$  verlängerte Dreifachbindung und die R.B.M.-berechneten Temperaturparameter der  $sp$ -Atome die tatsächlichen Verhältnisse in **2** besser approximierten als die ursprünglichen Werte der Kleinstquadrat-Verfeinerung. Die Differenzkarte, die auf einer (angenommenen) Dreifachbindung von  $1.210 \text{ Å}$  Länge und den berechneten thermischen Parametern der Acetylenkohlenstoffe aufbaut, erscheint im  $LXM$ -Schnitt in Abbild. 5.

Tabelle 11

Definition des orthogonalen  $\underline{L}, \underline{M}, \underline{N}$ -Koordinatensystems von  $\underline{2}$  durch die besten Ebenen<sup>+</sup> von O1, O2, C3, C4 (Ebene 1) und C5, C6, O7, O8 (Ebene 2), bezogen auf reziproke Zellachsen  $\underline{a}^*$ ,  $\underline{b}^*$ ,  $\underline{c}^*$  für Parameter aus der Verfeinerung mit  $S = 0$  und  $S = 0.425 \text{ \AA}^{-1}$ .

Ebene	S	Schwerpunkt	$\underline{a}^*$	$\underline{b}^*$	$\underline{c}^*$
1	0	$\underline{x} = -0.10876$	$\underline{L} = 14.2629$	-0.5433	-1.4146
		$\underline{y} = 0.27787$	$\underline{M} = 3.0909$	-2.9715	4.1747
		$\underline{z} = 0.37477$	$\underline{N} = 2.9894$	5.6649	2.0542
2		0.13921	-13.9516	0.73411	1.6825
		0.23346	-5.1186	-3.1265	-3.8783
		0.12142	-1.0364	5.5590	-2.4034
1	0.425	-0.10917	14.2634	-0.5635	-1.4092
		0.27801	3.0580	-2.9673	4.1792
		0.37527	3.0205	5.6652	2.0488
2	0.425	0.13967	-13.6138	0.9220	1.9160
		0.23342	-5.9545	-3.0982	-3.7590
		0.12131	-1.0629	5.5468	-2.4181

<sup>+</sup> Die beste Ebene wird durch  $\underline{L}$  und  $\underline{M}$  definiert;  $\underline{N}$  steht senkrecht auf der Ebene.

Tabelle 12

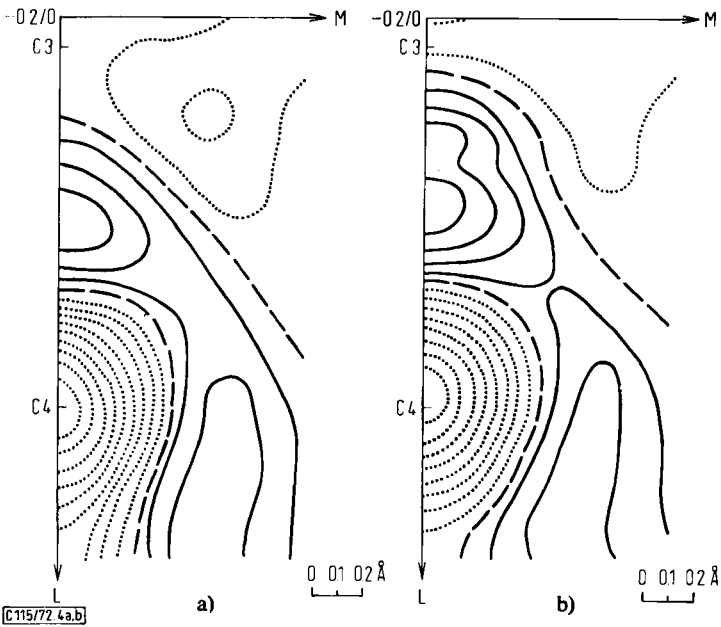
Atomkoordinaten von  $\underline{2}$ , bezogen auf die  $\underline{L}, \underline{M}, \underline{N}$ -Koordinatensysteme seiner beiden besten Ebenen für die  $S = 0$ -Verfeinerung.

Ebene 1

	$\underline{L}$	$\underline{M}$	$\underline{N}$
O 1	-0.728	-1.068	0.002
O 2	-0.564	-1.161	-0.002
C 3	-0.082	-0.005	-0.005
C 4	1.375	-0.089	0.002
C 5	2.542	-0.147	-0.019
C 6	3.999	-0.159	-0.029
O 7	4.560	-0.769	-0.979
O 8	4.576	0.437	0.904

Ebene 2

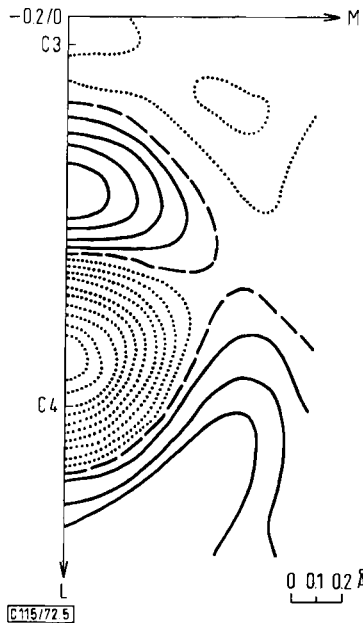
O 1	4.604	0.769	0.797
O 2	4.526	-0.441	-1.080
C 3	4.000	0.160	-0.104
C 4	2.544	0.104	-0.034
C 5	1.376	0.075	0.000
C 6	-0.079	-0.007	0.001
O 7	-0.714	1.083	0.000
O 8	-0.582	-1.150	-0.000



Abbild. 4a. Differenzdichte von 2 für  $S = 0$  und  $U_c$ . Die Geometrie ist die von Abbild. 3a

Abbild. 4b. Differenzdichte von 2 für  $S = 0.425$  und  $U_c$ .

Die Geometrie ist die von Abbild. 3a.



Abbild. 5. Differenzdichte von 2 für  $d(C_4 = C_5) = 1.210 \text{ \AA}$  und  $U_c$ .

Die Geometrie ist die von Abbild. 3a

## Ergebnisse 1

Der Ausschluß von Reflexen niederer Ordnung aus der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung von **1** führt zu signifikanten, nicht einheitlichen Änderungen in den Bindungslängen. Beide Acetylenbindungen vergrößern sich wesentlich von 1.188 auf 1.205 und 1.191 auf 1.199 Å. Die mittlere Bindungsverlängerung im Naphthalinteil von **1** beträgt 0.003 und 0.004 Å in beiden Benzolringen. Da einzelne Bindungen wesentlich stärker variieren, ist diese Vergrößerung nicht diskutierbar. Eine deutliche mittlere Veränderung der Temperaturfaktoren wird nicht beobachtet.

Die normale Differenzdichteverteilung weist in der Dreifachbindung wie auch die anfangs erwähnten Acetylderivate eine signifikante Mulde „negativer“ Elektronendichte auf, die bei Verlängerung der Bindung gegen Null strebt. Die Atome zeigen positive Elektronendichte.

## Ergebnisse 2

Die Verfeinerung der Parameter von **2** nur mit Reflexen höherer Ordnung verlängert die Dreifachbindung deutlich von 1.169 auf 1.178 Å. Die Änderungen in den Temperaturparametern halten wir für unwesentlich. Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Temperaturparametern  $U_{22}$  der sp-Atome von 0.015 (C 4) und 0.016 Å<sup>2</sup> (C 5) in der normalen Verfeinerung und von 0.018 (C 4) und 0.020 Å<sup>2</sup> (C 5) in der Verfeinerung mit  $\sin \Theta/\lambda_F \geq 0.425 \text{ \AA}^{-1}$  halten wir für systematische Artefakte, da die übrigen beobachteten thermischen Parameter einschließlich der  $U_{11}$ - und  $U_{33}$ -Komponenten der nullgewichteten sp-Atome mit den berechneten Werten gut übereinstimmen.

Die „normale“ Elektronendichtekarte zeigt, wie schon zu Anfang bemerkt wurde, die Mulde „negativer“ Elektronendichte innerhalb einer Kugel von ca. 0.4 Å Radius mit einer Peakhöhe von  $-0.09 e/\text{Å}^3$ . Signifikante positive Elektronendichte mit annähernd axialer Symmetrie findet sich erst in 0.7 Å Entfernung von der C 4–C 5-Linie; dagegen zeigt das Zentrum der C 3–C 4-Einfachbindung ganz deutlich eine annähernd kugelsymmetrische Differenzdichte. Die Elektronendichteverteilung in der 1.179 Å langen Dreifachbindung zeigt keine negativen Werte mehr, während sich im Zentrum der Einfachbindung mehr Elektronendichte findet als vorher.

Bei Berücksichtigung der für die Acetylenatome berechneten Temperaturparameter in der Differenzsynthese erreicht die Elektronendichte für die 1.168 Å lange Bindung im Zentrum ein Minimum von  $-0.18 e/\text{Å}^3$ , das sich in Richtung C 4 im Atommittelpunkt auf  $-0.49 e/\text{Å}^3$  verringert, während die Acetylenbindung in der ganzen Länge von positiver Elektronendichte umhüllt wird. Eine Verlängerung der Acetylenbindung auf 1.179 und 1.210 Å erzeugt im Dreifachbindungsmittelpunkt einen Dichtepeak von schließlich  $0.17 e/\text{Å}^3$  und versetzt gleichzeitig das Zentrum negativer Dichte von C 4 ebenso wie das Einfachbindungsmaximum um ca. 0.16 Å in  $-\mathbf{L}$ -Richtung auf C 3 zu.

## Diskussion

Der Ausschluß von Reflexen niederer Ordnung aus der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung von **1** und **2** führt zur erwarteten Dreifachbindungsverlängerung und einem Verschwinden der „negativen“ Differenzelektronendichten im Zentrum der Drei-

fachbindungen; da auch in einem  $\sin \Theta/\lambda$ -Bereich von  $0.7 \text{ \AA}^{-1}$  die Bindungselektronen noch einen wesentlichen Beitrag zu den Strukturfaktoren leisten, da dieser als Funktion von  $(\sin \Theta/\lambda)^2$  berechnet wird, stellt diese Dreifachbindungsverlängerung zwar nur eine partielle, aber doch klar erkennbare Kompensation der in der Einleitung beschriebenen Artefakte in den Ortsparametern der sp-Atome dar.

Die R.B.M.-Analyse von 2 weist darauf hin, daß die eindimensionale Asymmetrie der Acetylenvalenzelektronen zusätzlich durch einen bedeutend erhöhten Temperaturfaktor senkrecht zur Dreifachbindung kompensiert wird. Annäherung der Orts- und Temperaturparameter an wahrscheinlichere Werte führt in und um die Dreifachbindung zu einem Aufbau von bedeutender Differenzelektronendichte mit einem Maximum in ihrem Zentrum.

Während für die  $U_{22}$ -Komponenten der sp-Atome die artifizielle Erhöhung gegenüber den berechneten Werten erkannt werden konnte, bleiben diese Artefakte für die Sauerstoff- und Carboxylkohlenstoff-Temperaturparameter wie für die  $U_{11}$ - und  $U_{33}$ -Komponenten der sp-Atome unkorrigiert, da sie unter sich von ähnlicher Größenordnung sein mögen und folglich unerkennbar in die R.B.M.-Analyse eingehen. Hinweise darauf geben die Wanderung des Elektronendichteminimums von C 4 weg in Richtung C 3 und die Verlagerung des Einfachbindungspeaks vom Mittelpunkt der Bindung in gleicher Richtung für eine Dreifachbindung von angenommenen  $1.210 \text{ \AA}$  Länge; denn die durch die Artefakte in den atomaren Temperaturfaktoren kompensierte Elektronendichte zwischen den sp- und sp<sup>2</sup>-Atomen wird durch die Verkürzung der Einfachbindung in unserem Experiment überkompensiert und verursacht obige Erscheinungen.

Da die künstlichen Komponenten in der Differenzdichteverteilung der Dreifachbindung in Abbild. 5 teilweise berücksichtigt wurden, stellt dieses Bild eine erste Näherung an die „wirkliche“ Verteilung der Elektronen dar. Aus unseren Ergebnissen schließen wir aber auch, daß die ohne Berücksichtigung dieser Faktoren synthetisierten Differenzelektronendichtekarten eine physikalisch relevante Aussage nicht beinhalten.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. H. A. Staab für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse. A. E. J. dankt der *Stiftung Volkswagenwerk* für ein Stipendium am Weizmann Institute of Science.

[115/72]