

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

## Kristall- und Molekularstruktur von 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen mit Benzol als Addukt

Hermann Irngartinger

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,  
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

Eingegangen am 30. Oktober 1972

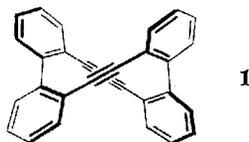
Die Kristallstruktur einer triklinen Modifikation ( $P\bar{1}$ ) der Titelverbindung wurde mit direkten Methoden gelöst und bis zu einem  $R$ -Wert von 0.05 verfeinert. Die mittlere Streubreite äquivalenter C—C-Bindungen beträgt 0.003 Å. Die Dreifachbindungen sind unter einem Winkel von 52.6° gekreuzt angeordnet und um jeweils 6.2° *cisoid* aus der Geraden verbogen. Ihr Mittelpunktsabstand beträgt 2.851 Å. Die übrigen Winkel innerhalb des Zwölfrings sind auf Grund der transannularen Kontakte aufgeweitet. Die Benzolringebenen sind innerhalb der Biphenylgruppen um 49.4° und innerhalb der Tolaneinheiten um 91.6° gegeneinander verdreht. Das kokristallisierende Benzol liegt auf einem Symmetriezentrum.

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

#### The Crystal and Molecular Structure of 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecene with Benzene as Adduct

The crystal structure of a triclinic modification ( $P\bar{1}$ ) of the title compound was solved by direct methods and refined to  $R = 0.05$ . The r. m. s. deviation of equivalent C—C bonds is 0.003 Å. The triple bonds are crossed with an angle of 52.6° and deviate by 6.2° from 180° at both ends in a *cisoid* manner. Their centres have a distance of 2.851 Å. Within the twelve-membered ring all the other angles are enlarged because of transannular contacts. The dihedral angles of the benzene rings are 49.4° within the biphenyl groups and 91.6° within the tolan groups. The center of the cocrystallizing benzene lies on an inversion center.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen von *Staab* et al.<sup>2)</sup> über die intramolekulare Wechselwirkung von Dreifachbindungen und im Rahmen unserer Strukturermittlungen von Zwölfringsystemen<sup>3)</sup> wurde die Röntgenstrukturanalyse von 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (**1**) durchgeführt. Angesichts der transannularen Reaktion der Dreifachbindungen unter Bestrahlung mit UV-Licht oder bei Einwirkung von Eisencarbonylen<sup>2)</sup> und im Hinblick auf die Bedeutung der Ausgangsgeometrie bei Cycloadditionen<sup>4)</sup> galt es, die relative Lage der Acetylengrup-



1) XIV. Mittel.: H. Irngartinger, Chem. Ber. 106, 751 (1973), vorstehend.

2) H. A. Staab, E. Wehinger und W. Thorwart, Chem. Ber. 105, 2290 (1972).

3) 3a) H. Irngartinger, Chem. Ber. 105, 1184 (1972). — 3b) 105, 2068 (1972).

4) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).

pen zueinander zu ermitteln und die zu erwartenden Deformationen dieser Gruppen und des sterisch gespannten Gesamtmoleküls zu bestimmen. Auf Grund der Symmetrie  $222 (D_2)$  des freien Moleküls lassen sich unabhängig ermittelte Meßgrößen äquivalenter Teilbereiche von 1 miteinander vergleichen und die Störungen der Symmetrie durch den Einfluß der Gitterkräfte erfassen.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Koordinaten der Atome und ihre thermischen Parameter stehen zusammen mit den Standardabweichungen  $\sigma$  in Tab. 1 und 2. Die experimentell bestimmten

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^4 \text{ \AA}^2$ ) für die Kohlenstoffatome zusammen mit ihren Standardabweichungen

Atom	$\bar{x}/a$	$\bar{y}/b$	$\bar{z}/c$	$u_{11}$	$u_{22}$	$u_{33}$	$u_{12}$	$u_{23}$	$u_{13}$
A1	32(2)	-3097(2)	1942(2)	436(13)	467(15)	508(15)	154(11)	40(12)	-41(11)
B1	-642(3)	-4662(3)	1849(2)	589(16)	574(18)	564(17)	194(14)	7(15)	-41(13)
C1	-1131(3)	-5497(3)	2699(2)	575(16)	492(18)	765(21)	104(14)	120(16)	-19(14)
D1	-975(3)	-4775(3)	3689(2)	492(15)	693(20)	602(19)	107(14)	178(16)	17(13)
E1	-314(2)	-3236(3)	3812(2)	432(14)	639(19)	499(16)	105(13)	98(14)	-23(12)
F1	204(2)	-2385(2)	2954(2)	376(12)	524(14)	451(13)	133(11)	28(12)	-37(10)
G1	921(2)	-791(3)	3152(2)	397(13)	598(16)	408(13)	189(12)	29(12)	-29(10)
A2	4152(2)	2409(3)	3505(2)	463(14)	517(16)	414(13)	103(12)	51(11)	-49(11)
B2	4926(3)	3947(3)	3610(2)	525(17)	574(18)	623(16)	83(15)	40(13)	-69(13)
G2	4238(3)	5071(3)	3612(2)	741(21)	533(19)	665(18)	120(17)	1(14)	-16(15)
D2	2726(3)	4698(3)	3512(2)	784(20)	568(19)	576(16)	317(17)	20(13)	23(14)
E2	1917(3)	3191(3)	3422(2)	590(17)	617(19)	454(14)	238(15)	-33(12)	-59(12)
F2	2598(2)	2029(2)	3418(2)	480(14)	487(15)	351(12)	121(13)	20(11)	-25(10)
G2	1662(2)	486(3)	3317(2)	397(13)	605(17)	377(13)	210(13)	26(11)	-34(10)
A3	5032(2)	1302(3)	3523(2)	360(13)	559(16)	506(14)	73(12)	161(12)	-23(11)
B3	6057(3)	1586(3)	4292(2)	483(16)	654(19)	629(17)	63(14)	178(15)	-78(14)
C3	6995(3)	698(4)	4350(2)	488(17)	900(24)	813(22)	82(17)	350(19)	-168(16)
D3	6943(3)	-506(4)	3626(3)	489(17)	854(24)	1013(25)	220(17)	391(20)	-17(17)
E3	5948(3)	-835(3)	2859(2)	484(15)	669(19)	767(19)	220(14)	192(16)	38(14)
F3	4980(2)	55(3)	2796(2)	381(13)	597(16)	546(14)	146(12)	167(13)	24(10)
G3	3959(2)	-386(3)	1979(2)	476(14)	551(16)	530(14)	219(12)	86(12)	86(12)
A4	425(3)	-2307(2)	963(2)	590(15)	473(15)	428(13)	220(12)	-14(11)	-48(12)
B4	-689(3)	-2636(3)	253(2)	705(19)	631(18)	486(16)	253(15)	-51(13)	-122(14)
C4	-429(4)	-2019(3)	-702(2)	888(22)	768(20)	516(18)	309(18)	-23(15)	-208(17)
D4	955(4)	-1078(3)	-976(2)	1078(26)	746(21)	419(16)	342(19)	53(15)	-44(17)
E4	2075(3)	-727(3)	-295(2)	769(20)	660(18)	455(16)	243(16)	49(14)	-1(15)
F4	1825(3)	-1314(2)	681(2)	612(16)	529(15)	386(13)	245(13)	14(12)	-2(12)
G4	3028(3)	-854(3)	1366(2)	528(15)	538(16)	462(14)	198(12)	47(12)	78(12)
L1	4500(4)	4209(4)	857(2)	1200(28)	922(26)	559(21)	286(22)	93(19)	39(19)
L2	5384(4)	3707(4)	103(3)	1052(26)	839(24)	772(23)	402(22)	-4(21)	-120(19)
L3	5879(4)	4495(5)	-747(3)	1101(27)	1006(28)	730(25)	431(23)	-65(22)	149(20)

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^3$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^3 \text{ \AA}^2$ ) für die Wasserstoffatome zusammen mit ihren Standardabweichungen

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$\bar{u}^2$
b1	-78(2)	-514(2)	113(2)	28(7)
c1	-154(2)	-660(2)	263(2)	28(7)
d1	-135(2)	-537(2)	431(2)	26(6)
e1	-21(2)	-267(2)	450(2)	28(7)
b2	604(2)	421(2)	364(2)	33(7)
c2	464(2)	613(3)	363(2)	37(7)
d2	220(2)	549(3)	353(2)	41(8)
e2	85(2)	286(2)	333(1)	10(6)
b3	606(2)	243(2)	479(2)	24(7)
c3	768(3)	97(3)	492(2)	47(8)
d3	758(3)	-117(3)	364(2)	58(9)
e3	568(2)	-171(3)	230(2)	35(8)
b4	-171(2)	-336(2)	43(2)	35(7)
c4	-127(3)	-224(3)	-116(2)	52(8)
d4	116(2)	-63(2)	-164(2)	37(7)
e4	307(3)	-1(3)	-48(2)	50(8)
11	412(3)	364(3)	150(2)	64(10)
12	570(3)	279(3)	18(2)	68(10)
13	644(3)	411(3)	-130(2)	80(11)

Bindungslängen und -winkel einschließlich ihrer  $\sigma$ -Werte zeigt Tab. 3. Die Standardabweichungen für die C—C- und C—H-Bindungslängen betragen im Mittel  $0.0037 \text{ \AA}$  und  $0.02 \text{ \AA}$ , für die entsprechenden Winkel  $0.23^\circ$  und  $1.4^\circ$ . Die Streuwerte  $s^5$  der nach Symmetrie  $D_2$  (222) gemittelten Bindungslängen und -winkel liegen in der Größenordnung der  $\sigma$ -Werte und übersteigen in keinem Fall  $2\sigma$  mit Ausnahme vom  $s$ -Wert der Winkel an den sp-Kohlenstoffatomen (Tab. 3; siehe auch Abb. 1). Mit einer Multiplizität von 4 wird auf diese Weise die Genauigkeit der Messung bestätigt.

Neben zwei Molekülen **1** enthält die Elementarzelle noch ein Molekül Benzol aus dem Lösungsmittel, das mit seinem Zentrum auf einem kristallographischen Symmetriezentrum liegt.

### Molekülkonformation

Im Kristall besitzt **1** die Molekularsymmetrie  $C_1$  (1). Dem freien Molekül kommt die Symmetrie  $D_2$  (222) zu. Symmetrisiert man die  $LMN$ -Atomkoordinaten von **1** in dieser Weise (222 entlang den  $LMN$ -Achsen), so beschreiben die Abweichungen vom symmetrisierten Molekül, die im Mittel für die  $LM$ -Koordinaten  $0.03 \text{ \AA}$  und für die  $N$ -Koordinaten  $0.02 \text{ \AA}$  betragen, den Einfluß intermolekularer Effekte innerhalb des Kristallverbandes (Tab. 4). Die chirale Substanz **1** kristallisiert in unserem Fall als Racemat. Die beiden Enantiomeren stehen über ein Symmetriezentrum miteinander in Beziehung. Der innere Zwölfring ist eine achterförmige Schleife, die quantitativ an Hand der Torsionswinkel beschrieben werden kann<sup>6)</sup> (Tab. 5). Die Torsion um die

<sup>5)</sup> Die Streuwerte sind definiert als die mittlere Abweichung  $s = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n}}$  ( $\Delta$  = Differenz des Einzelwerts vom Mittelwert;  $n$  = Anzahl der Werte).

<sup>6)</sup> Zur Definition der Konformation und des Vorzeichens der Torsionswinkel siehe R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. **78**, 413 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 385 (1966); und W. Klyne und V. Prelog, Experientia **16**, 521 (1960).

Tab. 3. Experimentell bestimmte Bindungslängen (Å) und -winkel(°) und ihre Standardabweichungen

Bindungslängen	Ring				Mittelwerte Streuwerte in Klammern	
	I	II	III	IV		
AB	1.397(3)	1.393(3)	1.400(3)	1.401(4)	1.398(3)	
EF	1.396(3)	1.399(3)	1.403(4)	1.398(3)	1.399(3)	
BC	1.376(4)	1.373(5)	1.378(5)	1.386(4)	1.378(5)	
ED	1.374(4)	1.377(4)	1.376(4)	1.379(4)	1.377(2)	
CD	1.381(4)	1.376(4)	1.369(5)	1.377(4)	1.376(4)	
AF	1.403(3)	1.412(3)	1.402(3)	1.410(3)	1.407(4)	
GF	1.436(3)	1.441(3)	1.439(3)	1.439(3)	1.439(2)	
Bb	0.99(2)	1.01(2)	0.96(2)	1.02(2)		
Cc	0.99(2)	0.98(2)	0.98(2)	1.00(3)	0.99(2)	
Dd	1.00(2)	0.99(3)	0.97(3)	0.97(2)		
Ee	0.99(2)	0.97(2)	1.02(2)	1.00(2)		
A1-A4	1.491(3)	A2-A3	1.492(4)		1.492(1)	
G1-G2	1.191(3)	G3-G4	1.190(3)		1.191(1)	
L1-L2	1.357(5)	L2-L3	1.353(5)		1.359(6)	
L3-L1'	1.368(6)					
L1-L1	1.01(3)	L2-L2	0.99(3)		0.98(2)	
L3-L3	0.95(3)					
BAF	117.2(2)	117.4(2)	117.4(2)	118.0(2)	117.5(3)	
AFe	119.9(2)	119.2(2)	119.5(2)	119.8(2)	119.6(3)	
ABC	122.5(2)	122.5(2)	122.6(3)	121.4(2)	122.3(5)	
DEF	121.2(2)	121.5(3)	121.0(3)	120.7(2)	121.1(3)	
BCD	119.6(2)	120.0(2)	119.3(3)	120.0(3)	119.7(3)	
CDE	119.6(2)	119.3(3)	120.2(3)	120.1(3)	119.8(4)	
AFG	122.4(2)	123.1(2)	123.2(2)	122.5(2)	122.8(4)	
EFG	117.6(2)	117.6(2)	117.3(2)	117.7(2)	117.6(2)	
FAA'	125.4(2)	125.5(2)	125.3(2)	125.6(2)	125.5(1)	
BAA'	117.3(2)	117.1(2)	117.2(2)	116.4(2)	117.0(4)	
FGG'	172.5(3)	174.9(2)	173.6(2)	174.1(3)	173.8(9)	
ABb	116.2(12)	117.0(13)	116.0(14)	119.8(13)	117.3(15)	
FBe	116.3(12)	115.8(12)	116.2(15)	118.7(15)	116.8(11)	
CBb	121.3(12)	120.4(13)	121.4(14)	118.9(13)	120.5(10)	
DBe	122.4(12)	122.7(12)	122.7(15)	120.6(15)	122.1(9)	
BCc	122.6(12)	119.2(15)	117.6(15)	118.5(13)	119.5(19)	
EDd	120.3(11)	119.3(12)	117.5(14)	118.4(12)	118.9(10)	
DCc	117.8(12)	120.7(16)	123.1(16)	121.5(13)	120.8(19)	
CDd	120.1(11)	121.3(12)	122.3(14)	121.5(13)	121.3(8)	
L2-L1-L3'	119.4(3)	L1-L2-L3	119.6(4)	L2-L3-L1'	120.9(3)	120.0(7)
L3'-L1-L1	119.8(17)	L2-L1-L1	120.8(17)	L1-L2-L2	120.5(16)	120.0(6)
L3-L2-L2	119.8(16)	L2-L3-L3	119.8(20)	L1'-L3-L3	119.1(20)	

aromatischen Bindungen AF beträgt durchschnittlich  $4.4^\circ$ . Die Werte für die Dreifachbindung werden im Zusammenhang mit den Bindungswinkeln an dieser Gruppe besprochen.

Die beiden Dreifachbindungen sind unter einem Winkel von  $52.6^\circ$  gekreuzt zueinander angeordnet. An ihrem Überkreuzungspunkt läßt sich an dem Dreidingmodell ein Abstand  $d$  ihrer Mittelpunkte von etwa  $2 \text{ \AA}$  entnehmen. Auf Grund der Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen wird aber ein Abstand  $d$  von  $2.851 \text{ \AA}$  gemessen, der im

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\text{\AA}$ ) von **1** in einem *LMN*-Achsensystem, das auf alle Kohlenstoffatome bezogen ist. Der Ursprung und die kovarianten Komponenten des *LMN*-Systems werden angegeben. In Klammern stehen die Unterschiede in den *LMN*-Atomkoordinaten ( $\times 10^3 \text{\AA}$ ) des beobachteten und symmetrisierten (222) **1**

Ursprung		$x_1$	$x_2$	$x_3$
$x = 0.24078$	L	-5.25204	-4.52624	-6.01360
$y = -0.04154$	M	-4.15573	7.60328	-8.02095
$z = 0.24717$	N	-6.59196	2.62173	8.17812

Ring	I			II			III			IV		
Atom	$\underline{l}$	$\underline{m}$	$\underline{n}$									
A	2.780 (-18)	-0.627 (-16)	0.430 (3)	-2.816 (-19)	0.594 (-17)	0.435 (8)	-2.788 (9)	-0.628 (-17)	-0.420 (7)	2.805 (8)	0.596 (-15)	-0.422 (5)
B	3.699 (-42)	-1.462 (-49)	0.388 (0)	-3.962 (-41)	1.357 (-56)	0.415 (27)	-3.917 (24)	-1.455 (-42)	-0.392 (-5)	3.966 (25)	1.378 (-35)	-0.355 (33)
C	4.022 (-58)	-2.575 (-40)	1.187 (13)	-4.131 (-51)	2.496 (-39)	1.165 (-8)	-4.043 (37)	-2.566 (-30)	-1.196 (-23)	4.124 (44)	2.505 (-31)	-1.146 (28)
D	3.018 (-57)	-2.886 (3)	2.082 (40)	-3.107 (-33)	2.921 (33)	1.981 (-61)	-3.036 (39)	-2.880 (8)	-2.069 (-27)	3.137 (62)	2.866 (-22)	-2.036 (6)
E	1.900 (-32)	-2.089 (-35)	2.151 (39)	-1.946 (-14)	2.185 (61)	2.046 (-66)	-1.902 (30)	-2.101 (23)	-2.127 (-14)	1.980 (48)	2.121 (-3)	-2.125 (-13)
F	1.759 (-12)	-0.969 (21)	1.330 (20)	-1.775 (-5)	1.021 (32)	1.289 (-22)	-1.759 (12)	-0.972 (18)	-1.308 (3)	1.790 (19)	0.996 (7)	-1.316 (-5)
G	0.542 (8)	-0.213 (50)	1.438 (13)	-0.524 (9)	0.317 (54)	1.419 (-7)	-0.531 (2)	-0.227 (36)	-1.418 (8)	0.538 (4)	0.296 (33)	-1.428 (-2)
b	4.616 (-45)	-1.196 (-49)	-0.233 (11)	-4.705 (-44)	1.070 (-77)	-0.229 (15)	-4.601 (60)	-1.210 (-64)	0.235 (-9)	4.721 (60)	1.110 (-37)	0.278 (34)
c	4.826 (-67)	-3.151 (-65)	1.178 (85)	-4.942 (-48)	3.033 (-53)	1.061 (-32)	-4.864 (30)	-3.100 (-14)	-1.109 (-17)	4.941 (48)	3.060 (-26)	-1.024 (70)
d	3.108 (-45)	-3.681 (-3)	2.679 (60)	-3.202 (-49)	3.725 (48)	2.548 (-72)	-3.079 (74)	-3.655 (23)	-2.656 (-36)	3.224 (71)	3.650 (-28)	-2.597 (23)
e	1.172 (-11)	-2.253 (97)	2.798 (74)	-1.182 (1)	2.454 (105)	2.587 (-137)	-1.136 (47)	-2.293 (56)	-2.767 (-42)	1.242 (59)	2.397 (48)	-2.745 (-21)

Tab. 5. Torsionswinkel ( $^\circ$ ) entlang des Zwölferrings von **1**. Die Vorzeichen gelten für das *R*-Konformere<sup>6)</sup>

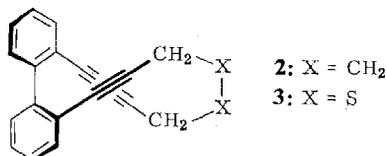
Torsionswinkel	Ring					I	Mittelwerte
	I	II	III	IV	V		
A' A F G	5.9	1.1	5.5	5.0		4.4	
A F G G'	90.2	82.8	98.0	77.5		87.1	
F' A' A F			-50.9		-54.5	-52.7	
F G G' F'		-80.0		-85.1		-82.6	

Vergleich zum doppelten Wirkungsradius dieser Bindung von  $3.2 \text{\AA}$ <sup>7)</sup> noch relativ kurz ist. Die benachbarten Atome G sind  $2.900 \text{\AA}$  voneinander entfernt (Tab. 6). Die durch die Aufweitung von *d* hervorgerufene sterische Spannung bewirkt unter anderem eine *cisoid*e Verbiegung der Acetylen-Gruppen (siehe Abb. 1). Ihre End-

<sup>7)</sup> G. Briegleb, Fortschr. Chem. Forsch. **1**, 642 (1950).



punkte F haben einen Abstand  $r$  von 3.296 Å für F1...F4 und 3.273 Å für F2...F3 (Bezeichnung der Atome siehe Abb. 1). Die Verbindungslinien F1—F4 und F2—F3 der gegenüberliegenden Endpunkte bilden einen Winkel  $\delta$  von 74.1°. Diese Größe hat bei ähnlichem Abstand  $r$  einen großen Einfluß auf den Mittelpunktsabstand  $d$  der Dreifachbindungen, weil sich mit abnehmendem Winkel  $\delta$  das Molekül dem planaren Übergangszustand mit quasi parallelen Acetylengruppen und maximalem  $d$  nähert. Im Vergleich zu **1** hat **2**<sup>3a)</sup> ein längeres  $d$  (3.034 Å), zum großen Teil als Folge des kleineren  $\delta$  von 65.7° bei einem durchschnittlichen  $r$  von 3.25 Å. In **3**<sup>1)</sup> liegen die Verhältnisse insofern anders, als die Verlängerungen der einen Klammer durch den Einbau von S-Atomen die sterische Spannung wesentlich herabgesetzt hat. Auf Grund des engen transannularen Kontaktes können die beiden Dreifachbindungen in **1** bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (tiefe Temperatur, Matrix) oder unter Einwirkung von angreifenden Reagentien (z. B. Eisencarbonyl) intramolekular miteinander reagieren<sup>2)</sup>.



Als Maß der gegenseitigen Orientierung der beiden Biphenylgruppen kann der Winkel von 110.1° dienen, den A1—A4 und A2—A3 miteinander bilden. Die Benzolringebenen der Biphenyleinheiten sind um einen Diederwinkel von 51.0° für I—IV und 47.7° für II—III gegeneinander verdreht, diejenigen der Tolaneinheiten um 93.0° für I—II und 90.1° für III—IV. Als Folge der Aufweitung des Zwölfrings, hervorgerufen durch die transannulare Wechselwirkung der Dreifachbindungen, tritt eine Verbiegung der Biphenylachsen nach außen ein. Die Verbindungslinien A—D der Ringe I, IV und II, III bilden einen Winkel von 191.7° und 191.3°. Weitere Auswirkungen der sterischen Spannung zeigen sich in der Lage der Substituenten zu ihren Benzolkernen. Die *ortho*-Substituenten und die auf der gleichen Linie folgenden Atome weichen in entgegengesetzter Richtung von der jeweiligen Benzolringebene ab, und zwar in zunehmendem Maße mit wachsender Entfernung vom Ring (Tab. 7). Der G-Substituent hat durchschnittlich eine geringere Abweichung (0.037 Å) als A'<sup>8)</sup> (−0.074 Å). Die Atome C' des gegenüberliegenden Benzolrings innerhalb der Tolaneinheiten weichen im Mittel um 0.58 Å von der Ebene des jeweiligen Bezugsbenzolrings ab. Die Benzolringe selbst sind innerhalb  $\pm 0.005$  Å als eben zu betrachten. Die größeren Abweichungen der Substituenten und Ringatome in **2** können auf eine stärkere verschraubende Spannung, die im kleineren Winkel  $\delta$  zum Ausdruck kommt, zurückgeführt werden.

Die 1...3-Abstände (Tab. 6) zu den Benzolkernen im Innern des Zwölfringes (G...A bzw. A...F') sind aus der oben diskutierten Ursache um 0.072 Å bzw. 0.112 Å länger als auf der Außenseite (G...E bzw. A...B'). Das gleiche trifft auf die 1...4-Abstände zu, die sich um 0.354 Å (F...F', B...B') unterscheiden.

Das Benzolmolekül aus dem Lösungsmittel ist völlig eben.

<sup>8)</sup> A' bezeichnet das Atom A eines Nachbarbereichs unter den insgesamt vier äquivalenten Teilen von **1**.

Tab. 7. Abweichungen ( $\text{\AA}$ ) der näheren und weiteren Substituenten aus der Ebene (bezogen auf die Atome A bis F) des zugehörigen Benzolringes

Ring	Substituenten					
	G	G'	F'	C'	A'	D'
I	0.047	0.235	0.485	0.788	-0.103	-0.389
II	-0.009	0.092	0.224	0.316	-0.006	-0.091
III	0.031	0.186	0.405	0.673	-0.100	-0.445
IV	0.060	0.219	0.389	0.522	-0.085	-0.292
Mittelwerte	0.037	0.183	0.376	0.575	-0.074	-0.304

### Bindungslängen und -winkel

Die aromatischen Bindungslängen der Benzolringe lassen sich im Anschluß an die Symmetrisierung nach 222 (siehe Abb. 1) noch nach  $m$  ohne Verschlechterung der Streuwerte mitteln:  $\overline{AB}$ ,  $\overline{EF}$  1.398(3),  $\overline{BC}$ ,  $\overline{ED}$  1.377(4)  $\text{\AA}$ . Ebenso wie in den anderen Zwölftringssystemen dieser Untersuchungsreihe<sup>3)</sup> nehmen die Bindungslängen der an-kondensierten Benzolkerne zur Peripherie hin ab ( $\overline{AF}$  1.407,  $\overline{CD}$  1.376  $\text{\AA}$ ), wobei die Absolutwerte mit denen der zitierten Beispiele gut übereinstimmen. Die Länge von 1.492  $\text{\AA}$  der  $sp^2-sp^2$ -Einfachbindung  $\overline{AA'}$  ist kürzer als der entsprechende Wert in **2** (1.501  $\text{\AA}$ ), aber länger als in **3** (1.485  $\text{\AA}$ ). Die Erklärung ist vermutlich in den Unterschieden der sterischen Spannung zu suchen, die sich, wie gezeigt wurde, auch in der Verbiegung der Biphenylachsen oder der Abweichung der Substituenten aus der Benzolringebene bemerkbar machen. Für die  $sp-sp^2$ -Bindung  $\overline{GF}$  mit einer Länge von 1.439  $\text{\AA}$  hätte man einen größeren Unterschied im Vergleich zum 5,6,11,12,17,18-Hexadehydrotribenzo[*a,e,i*]cyclododecen<sup>9)</sup> (1.434  $\text{\AA}$ ) erwartet, weil die  $\pi$ -Systeme der Aromaten, die über die Acetylengruppierungen verbunden sind, in letzterem Fall coplanar zueinander liegen, während sie in **1** senkrecht aufeinander stehen. In 1,8-Bis(phenyläthynyl)naphthalin<sup>10)</sup> mit der gleichen Anordnung wie in **1** wurde eine Länge von 1.442  $\text{\AA}$  gemessen. Wie bei der Verfeinerung mit Röntgendaten allgemein gefunden wird, ist die  $C\equiv C$ -Bindungslänge von 1.191  $\text{\AA}$  kürzer als vergleichbare, auf spektroskopischem Wege gewonnene Werte (1.21  $\text{\AA}$ )<sup>11)</sup>.

Die  $\overline{FGG'}$ -Winkel an den  $sp$ -C-Atomen sind wegen der transannularen Kontakte auf 173.8° reduziert. Die Dreifachbindungen erhalten dadurch *cis*-Charakter. Allerdings unterscheiden sie sich von der Geometrie einer *cis*-Doppelbindung durch den Verdrillungsgrad. Für  $C-C\equiv C-C$  in **1** berechnet sich im Mittel ein Torsionswinkel von -82.6°<sup>6)</sup> (Tab. 5). Vergleicht man die entsprechenden Werte für **2**, so scheint zwischen Torsionswinkel und Bindungswinkel ein Zusammenhang zu bestehen. Die Winkel an der Bindung mit einem Torsionswinkel von -82.4° betragen in **2** 173.4° ähnlich wie in **1**, während an der zweiten Dreifachbindung mit dem geringeren Torsionswinkel von -20.7° eine stärkere Verbiegung des Bindungswinkels (169.2°) zu beobachten ist. Ebenfalls auf Grund der sterischen Spannung sind die übrigen Winkel

<sup>9)</sup> H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **103**, 1119 (1970).

<sup>10)</sup> A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **104**, 3272 (1971).

<sup>11)</sup> P. Coppens, Acta Crystallogr., Sect. A **25**, 180 (1969); H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. **B** **1970**, 497; A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **105**, 2607 (1972).

innerhalb des Zwölfringes aufgeweitet:  $\overline{A'AF}$   $125.5^\circ$  und  $\overline{AFG}$   $122.8^\circ$ . Der durchschnittliche Winkel von  $120.0^\circ$  im Benzol-Addukt entspricht dem Idealwinkel. Die mittlere Bindungslänge von  $1.359 \text{ \AA}$  ist im Vergleich zum spektroskopisch bestimmten Wert von  $1.397 \pm 0.001 \text{ \AA}$ <sup>12)</sup> zu kurz. Dies dürfte vor allem auf die relativ hohe thermische Schwingung (Tab. 1) des Benzolmoleküls zurückzuführen sein und auf die Tatsache, daß im Laufe der Messung ein Teil der Moleküle aus dem Kristall herausdiffundierte, was sich an Zersetzungserscheinungen bemerkbar machte. Da aus der Differenz-Fourier-Synthese die Lage der C-Atome eindeutig hervorging und die Verfeinerung ebenfalls alle Atome fixierte, ist eine vollständige disorder-Verteilung nicht anzunehmen.

### Packung der Moleküle im Kristall

Abb. 2 zeigt die Packung der Moleküle in einer Projektion entlang  $a$ . Das Enantiomeren-Paar von **1** steht über das Symmetriezentrum in  $000$  miteinander in Beziehung. Die Ebene des Benzolmoleküls (BL) aus dem Lösungsmittel, dessen Zentrum in  $1/2 \ 1/2 \ 0$  liegt, verläuft zu keinem der Benzolringe von **1** nur annähernd parallel. Die Winkel zwischen den Ebenen haben folgende Werte: I-BL  $50.5^\circ$ , II-BL  $68.0^\circ$ , III-BL  $66.5^\circ$  und IV-BL  $78.6^\circ$ . Auffallend ist die Lage des Benzol-Wasserstoffs  $11$  zum Phenylenring II (in Abb. 2 wird er von der Seite gesehen). Er befindet sich in einem Abstand von  $2.63 \text{ \AA}$  über dem Zentrum von II sozusagen in der Mulde der  $\pi$ -Elektronen. Über  $11$  und  $11'$  dient das Benzolmolekül entlang seiner Diagonalen im Kristall als Bindeglied zwischen den Phenylenringen II benachbarter Moleküle **1**. Die intermolekularen Abstände der einzelnen Atome gehen aus Tab. 8 hervor. Die Dreifach-

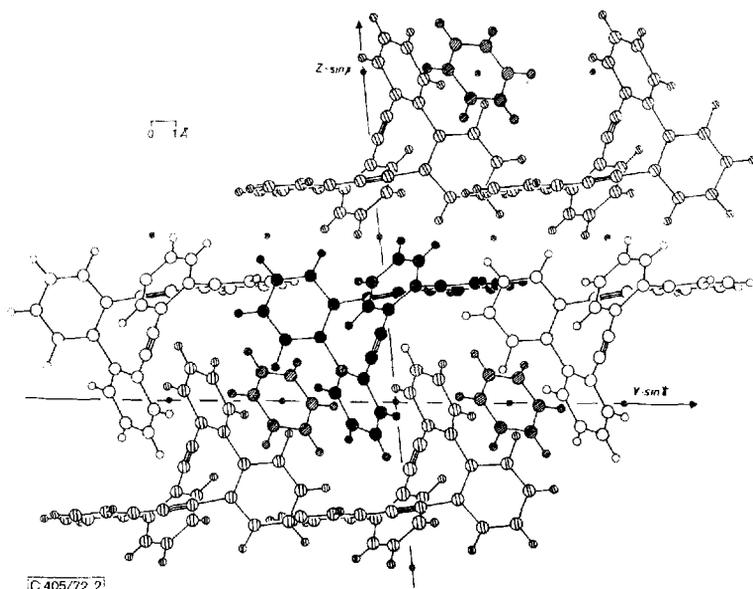


Abb. 2. Packungsanordnung von **1** in einer Projektion entlang  $a$

<sup>12)</sup> B. P. Stoicheff, Can. J. Phys. **32**, 339 (1954).

bindung G 3—G 4 hat nahen Kontakt zu Proton 12 des Benzols und G 1—G 2 zum Wasserstoff c 3 des Nachbarmoleküls  $\bar{A}_{101}$  (Tab. 8). Trotzdem hat die Nachbarschaft von H-Atomen zu Dreifachbindungen nicht die Bedeutung wie in 2.

Tab. 8. Inter-molekulare Abstände (Å). Als Grenzdien wurden für C 1.85 und für H 1.30 Å festgelegt. Das Symbol A bzw.  $\bar{A}$  steht für die äquivalenten Lagen  $x y z$  bzw.  $-x -y -z$ .  $A_{pqr}$  bezeichnet die Koordinaten  $p + x/a, q + y/b, r + z/c$

$A_{000}$	$A_{TT0}$		$A_{000}$	$\bar{A}_{000}$	$A_{000}$	$A_{110}$		
C1	B2	3.69	E2	c4	3.03	B3	c1	3.15
C1	b2	2.77	F4	C4	3.67	B3	d1	3.14
D1	B2	3.70	E4	C4	3.42	L3	b4	2.97
D1	b2	2.69	E4	B4	3.69			
d1	b2	2.59	D4	C4	3.53		$\bar{A}_{110}$	
			D4	B4	3.53	D2	L3	3.12
	$A_{T00}$		L1	c4	3.07		$\bar{A}_{111}$	
F1	d3	3.02	L1	b4	3.10	C2	b3	2.99
G1	d3	3.07		$\bar{A}_{001}$		c2	b3	2.53
	$A_{0T0}$		E2	e1	3.01		$A_{000}$	
C1	E2	3.64	D2	d1	3.07	F2	l1	3.05
C1	e2	2.93		$\bar{A}_{100}$		E2	l1	3.07
D1	E2	3.70	D3	d4	3.09	D2	l1	3.01
D1	D2	3.63	E3	d4	3.04	C2	l1	3.57
D1	e2	3.12	G4	L2	3.67	C2	l1	2.91
D1	d2	2.92	G4	L2	2.95	B2	l1	3.66
E1	d2	2.91	F4	L2	3.10	B2	l1	2.87
E3	c2	2.94		$\bar{A}_{101}$		A2	l1	2.95
	$\bar{A}_{010}$		G1	c3	2.97			
B1	C4	3.63	G2	c3	2.96			
D4	c1	3.03	A3	C3	3.56			
C4	b1	3.13	B3	B3	3.60			
B4	b1	3.12	B3	C3	3.48			
			e1	c3	2.57			

Besonderen Dank schulde ich Herrn Professor *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 *H. Rodewald* gilt mein Dank für die Hilfe bei den Messungen und Fräulein *G. Cornaz* für das Zeichnen der Abbildungen.

## Experimenteller Teil

Die Kristalle<sup>13)</sup>, farblose Prismen vom Schmp. 221—222°, wurden aus Petroläther/Benzol (1:1) durch langsames Abkühlen gezüchtet. Die kristallographischen Konstanten dieser und einer tetragonalen Modifikation stehen in Tab. 9. Da letztere Modifikation nur sporadisch zu erhalten war und sich sehr schnell, vermutlich durch Modifikationswechsel, zersetzte, haben wir die Strukturuntersuchung mit der triklinen Form vorgenommen. Die Gitterkonstanten wurden aus 57 Reflexen hoher Ordnung ( $2\theta > 46^\circ$ ), die auf einem Einkristalldiffraktometer mit  $M\text{O}\alpha$ -Strahlung vermessen worden waren, nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Nachdem die Strukturanalyse ergeben hatte, daß aus dem Lösungs-

<sup>13)</sup> Die Substanzproben verdanken wir den Herren Dr. *W. Thorwart* und Dr. *E. Wehinger*.

mittel Benzol stöchiometrisch in den Kristall eingebaut wird, erhielten wir durch Kristallisation aus Petroläther allein eine zweite triklin Modifikation ohne Lösungsmiteleinschluß (Tab. 9).

Tab. 9. Kristallographische Konstanten

*Trikline Modifikation von 1 mit Benzol als Addukt*

$C_{28}H_{16} + 1/2 C_6H_6$ ; Mol.-Masse  $352.4 + 39.1 = 391.5$ ; Schmp.  $221 - 222^\circ$

$a = 9.397 \text{ \AA}$	$\sigma(a) = 0.005 \text{ \AA}$	$\alpha = 95.93^\circ$	$\sigma(\alpha) = 0.03^\circ$
$b = 9.229$	$\sigma(b) = 0.005$	$\beta = 84.81$	$\sigma(\beta) = 0.04$
$c = 12.938$	$\sigma(c) = 0.003$	$\gamma = 106.83$	$\sigma(\gamma) = 0.06$

Auslöschungen: keine; Raumgruppe:  $P\bar{1}$

$V = 1066.0 \text{ \AA}^3$ ;  $D_{\text{ber.}} = 1.22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  für  $z = 2$

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.75 \text{ cm}^{-1}$ ;  $F(000) = 368 + 42 = 410$

Molekularsymmetrie von **1**: 1

Molekularsymmetrie des Addukt-Benzols:  $\bar{1}$

*Trikline Modifikation von 1*

$a = 9.902 \text{ \AA}$	$\sigma(a) = 0.002 \text{ \AA}$	$\alpha = 80.34^\circ$	$\sigma(\alpha) = 0.02^\circ$
$b = 9.518$	$\sigma(b) = 0.001$	$\beta = 105.10$	$\sigma(\beta) = 0.02$
$c = 10.865$	$\sigma(c) = 0.003$	$\gamma = 103.91$	$\sigma(\gamma) = 0.02$

Auslöschungen: keine; Raumgruppe:  $P\bar{1}$  oder  $P1$

$V = 953.5 \text{ \AA}^3$ ;  $D_{\text{ber.}} = 1.23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  für  $z = 2$

*Tetragonale Modifikation von 1*

$a = b = 12.995 \text{ \AA}$ ;  $\sigma(a, b) = 0.005 \text{ \AA}$ ;  $c = 26.000 \text{ \AA}$ ;  $\sigma(c) = 0.004 \text{ \AA}$

Auslöschungen:  $hkl$  für  $h + k + l$  ungerade;  $0kl$  für  $l, (k)$  ungerade; Raumgruppe:  $I\bar{4}c2$ ; Molekularsymmetrie: 2; ( $I4c$  m kommt wegen der erforderlichen Molekularsymmetrie  $m$  nicht in Frage).

$V = 4390.6 \text{ \AA}^3$ ;  $D_{\text{ber.}} = 1.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  für  $z = 8$ ;  $D_{\text{exp.}} = 1.09 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Zur Intensitätsermittlung wurden zwei Kristalle verwendet, weil die Meßwerte der fünf verwendeten Eichreflexe kontinuierlich abnahmen. Als die Intensitäten des ersten Kristalls auf 77% der Ausgangswerte abgesunken waren, wurde der zweite Kristall eingesetzt. Der Intensitätsabfall dürfte auf den allmählichen Verlust des Lösungsmittel-Benzols und den dadurch bedingten Zerfall des Gitters beruhen. Die Messung erfolgte auf einem computer-gesteuerten Siemens-Einkristalldiffraktometer nach Hoppe mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung nach der Differenzfilter-Methode (Zirkon- und Yttrium-Metallfilter). Die Kristalle waren entlang  $b^*$  justiert.

Ein unabhängiger Satz von Reflexen wurde in einem Bereich von  $\sin \Theta/\lambda \leq 0.66$  mit einer Schrittgeschwindigkeit von  $0.24 \text{ s}/0.02^\circ$  in  $2\Theta$  vermessen. Weitere Einzelheiten über das Meßverfahren und die Definition der nicht beobachteten Reflexe siehe l. c.<sup>9)</sup>. Die Lorentz-Polarisationskorrektur haben wir vorgenommen, auf Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Extinktionsfehler versuchten wir experimentell durch Nachmessen der stärksten Reflexe mit einem elfmal kleineren Kristall zu verbessern. Die Struktur von **1** wurde nach dem Symbolischen-Additions-Verfahren (multisolution-Methode<sup>14)</sup> mit Hilfe des Programms LSAM 2<sup>15)</sup> gelöst. Folgende Reflexe erhielten zur Festlegung des Ursprungs positives Vor-

<sup>14)</sup> G. Germain und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 91 (1968).

<sup>15)</sup> G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).

zeichen:  $0\ 0\ 3$  ( $E = 2.73$ );  $\bar{1}\ \bar{1}\ 2$  ( $E = 2.81$ );  $9\ \bar{2}\ 2$  ( $E = 3.84$ ). Weiteren sechs Reflexen wurden Symbole zugeteilt:  $6\ \bar{4}\ 7$  ( $E = 4.11$ ) *a*;  $\bar{3}\ 8\ 5$  ( $E = 3.67$ ) *b*;  $2\ \bar{1}\ 1$  ( $E = 2.39$ ) *c*;  $\bar{6}\ \bar{4}\ 4$  ( $E = 3.99$ ) *d*;  $4\ 4\ 5$  ( $E = 3.65$ ) *e*;  $0\ \bar{1}\ 11$  ( $E = 4.14$ ) *f*. Unter den zwölf erzeugten Sätzen von Vorzeichenkombinationen führte diejenige zum Erfolg, die mit der Zuordnung  $a = d = +$  und  $b = c = e = f = -$  die höchsten Wahrscheinlichkeitskriterien besaß. Eine Fourier-Synthese, die aus  $292\ E(hkl) \geq 2.0$  mit dieser Vorzeichenbestimmung berechnet wurde, erbrachte die Ortskoordinaten der Kohlenstoffatome von **1**. Nach einem Vergleich mit dem letzten Verfeinerungszyklus erwiesen sich alle Vorzeichen als richtig bestimmt.

Drei Zyklen einer Kleinsten-Quadrat-Verfeinerung im Vollmatrix-Verfahren für  $476\ F(hkl)$  ( $\sin \Theta/\lambda \leq 0.3$ ) senkten den *R*-Faktor ( $R = \Sigma |kF_o - |F_c|| / \Sigma kF_o$ ) von  $R = 0.39$  auf  $R = 0.28$ . Nachdem in weiteren Verbesserungszyklen mit erweitertem  $\Theta$ -Bereich der Zuverlässigkeitsfaktor bei  $R = 0.26$  stehen blieb, wurde eine Differenz-Fourier-Synthese berechnet. Daraus gingen dann die C-Atome des Benzols aus dem Lösungsmittel eindeutig hervor. Im Laufe der folgenden Verfeinerung wurden die Wasserstoffatome an chemisch sinnvollen Stellen hinzugefügt und ein Blockmatrix-Verfahren eingeführt. Der erste Block enthielt den Skalenfaktor, die Atome der Ringe I und IV sowie G 4 und G 3, der zweite alle übrigen Atome einschließlich die des Benzols. Die abschließenden Verbesserungszyklen basieren auf  $4351\ F(hkl)$ , die sich zusammensetzen aus allen Reflexen (4254) im Bereich  $\sin \Theta/\lambda < 0.62$  und den beobachteten  $F(hkl)$  im Bereich  $0.62 \leq \sin \Theta/\lambda \leq 0.66$  (97). Davon wurden 2143 als nicht beobachtet angesehen, von denen 454  $F(hkl)$ , für die  $|F_c| > kF_o$  galt, zur Verbesserung mit herangezogen wurden. Drei Reflexe ( $kF_o - |F_c| < -3.2$ ) erhielten das Gewicht Null ( $0\ 0\ 3, 1\ 1\ \bar{2}, \bar{1}\ 1\ 1$ ). Der letzte Verfeinerungszyklus mit anisotropen Temperaturparametern für die C-Atome und isotropen für die H-Atome ergab einen Zuverlässigkeitsfaktor von  $R = 0.050$  (ohne die nicht beobachteten Reflexe) bzw.  $R = 0.061$  (einschließlich der nicht beobachteten Reflexe). Eine Liste der  $kF_o$  und  $F_c$  steht auf Anfrage zur Verfügung.

Sämtliche Rechnungen wurden auf der IBM 360/44 im Rechenzentrum der Universität Heidelberg ausgeführt.

[405/72]