

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Dreifachbindungen, XVII¹⁾

Kristall- und Molekularstrukturen von zehn- und elfgliedrigen, cyclischen 1,8-Bis(1-alkynyl)naphthalinen

Hermann Irngartinger* und Axel E. Jungk

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 19. Mai 1976

Die Kristallstrukturen der zehn- und elfgliedrigen Ringsysteme **1** und **2** wurden mit direkten Methoden gelöst und bis zu einem *R*-Wert von 0.05 verfeinert. Die in 1,8-Stellung am Naphthalin substituierten Acetylengruppen weichen in entgegengesetzter Richtung von der Naphthalinebene ab und sind auf Grund intramolekularer Wechselwirkungen in **1** *cisoid* und in **2** *transoid* deformiert. Die Dreifachbindungen weichen aus der parallelen Anordnung um 7.3° für **1** und um 25.6° für **2** ab.

Intramolecular Interactions of Triple Bonds, XVII¹⁾

The Crystal and Molecular Structures of Ten- and Eleven-membered Cyclic 1,8-Bis(1-alkynyl)naphthalenes

The crystal structures of the ten- and eleven-membered ring systems **1** and **2** have been solved by direct methods and have been refined to *R* = 0.05. The acetylene groups substituted in the 1,8-position of naphthalene deviate in opposite direction from the naphthalene plane. Because of intramolecular interactions they are bent to a *cisoid* configuration in **1** and to a *transoid* form in **2**. The triple bonds show deviations of 7.3° for **1** and of 25.6° for **2** from a parallel orientation.

Durch die Strukturuntersuchungen einer Reihe von 12-Ringsystemen²⁾ und eines dreizehngliedrigen Cyclus¹⁾ mit überkreuzten Dreifachbindungen konnten die Auswirkungen transannularer Abstoßungseffekte auf die Geometrie des Ringgerüsts aufgeklärt werden. In dieser Arbeit sollen die Deformationen bestimmt werden, die ein 10- und 11-Ringsystem mit ungefähr parallel angeordneten Dreifachbindungen auf Grund sterischer Wechselwirkungen erleidet. Die Strukturen der von Staab et al.³⁾ synthetisierten zehn- und elfgliedrigen Ringsysteme 7,8,12,13-Tetrahydro-10,11-dihydro-9*H*-cyclodeca[1,2,3-*de*]naphthalin (**1**) und 7,8,13,14-Tetrahydro-9,10,11,12-tetrahydrocycloundeca[1,2,3-*de*]naphthalin (**2**) wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die sterischen Unterschiede dieser cyclischen Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden offenen Systemen des 1,8-Bis(1-propinyl)naphthalins (**3**)⁴⁾ und 1,8-Bis(phenylethynyl)naphthalins (**4**)⁵⁾ werden diskutiert.

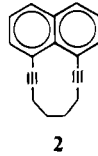
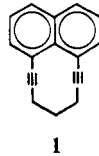
¹⁾ XVI. Mittell.: H. Irngartinger, Chem. Ber. 110, 744 (1977), vorstehend.

²⁾ ^{2a)} H. Irngartinger, Chem. Ber. 105, 1184 (1972). – ^{2b)} 106, 751 (1973). – ^{2c)} 106, 761 (1973).

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

⁴⁾ A. E. Jungk, Chem. Ber. 105, 1595 (1972).

⁵⁾ A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. 104, 3272 (1971).

3: R = CH₃4: R = C₆H₅

Ergebnisse und Diskussion

Die Koordinaten der Atome von 1 und 2 stehen zusammen mit ihren Standardabweichungen (in Klammern) in Tab. 1 und 2⁶⁾. Die experimentell ermittelten Bindungslängen und -winkel einschließlich ihrer Standardabweichungen zeigt Tab. 3. Die Standardabweichungen der C-C-Bindungslängen und der entsprechenden Winkel betragen für 1 und 2

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$ für C; $\times 10^3$ für H) von 1 zusammen mit ihren Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
C1	4240(1)	1174(1)	994(1)	H35	552(1)	104(1)	39(1)
C2	4935(1)	1433(2)	311(2)	H36	534(1)	232(2)	-96(1)
C3	4825(2)	2190(2)	-487(2)	H37	394(1)	323(1)	-115(1)
C4	4028(1)	2695(2)	-592(2)	H38	243(1)	349(1)	-61(1)
C5	2454(2)	298(2)	-257(2)	H39	114(1)	310(2)	43(2)
C6	1724(2)	2737(2)	536(2)	H40	125(1)	173(1)	178(1)
C7	1789(1)	1957(2)	1307(2)	H47	631(1)	97(1)	279(1)
C8	2583(1)	1423(1)	1492(1)	H48	634(1)	-84(1)	186(1)
C9	3373(1)	1672(1)	875(1)	H49	776(1)	-150(1)	165(1)
C10	3289(1)	2457(1)	78(1)	H50	929(1)	-165(1)	193(1)
C11	4416(1)	410(2)	1810(2)	H51	1688(1)	-103(1)	274(1)
C12	4520(1)	-211(2)	2494(2)	H52	1065(1)	49(1)	377(1)
C13	4497(2)	-976(3)	3370(3)	H53	740(1)	362(1)	559(2)
C14A	3740(4)	-855(5)	4116(5)	H54	714(1)	434(1)	455(1)
C14B	3619(4)	-1480(5)	3496(6)	H55	876(1)	436(1)	407(2)
F15	2773(2)	-896(2)	3708(2)	H56	857(1)	487(2)	524(1)
C16	2591(1)	-64(2)	2929(1)	H57	905(2)	330(2)	611(2)
C17	2576(1)	618(1)	2286(1)	H58	985(2)	383(2)	937(2)
C18	7637(1)	1028(1)	3184(1)	H41A	423(3)	-184(3)	288(3)
C19	6877(1)	595(2)	2724(2)	H41B	465(5)	-48(5)	418(5)
C20	6907(2)	-341(2)	2163(2)	H42A	508(2)	-106(3)	367(3)
C21	7703(2)	-843(2)	2044(2)	H42B	495(3)	-153(3)	325(3)
C22	9329(2)	-993(2)	2358(2)	H43A	378(2)	-136(3)	462(3)
C23	10132(2)	-655(2)	2816(2)	H43B	369(3)	-202(4)	414(4)
C24	10095(1)	152(2)	3433(2)	H44A	387(3)	-8(3)	450(3)
C25	9322(1)	829(1)	3584(1)	H44B	353(4)	-193(4)	266(4)
C26	8489(1)	493(1)	3102(1)	H45A	264(4)	-169(4)	326(4)
C27	8508(1)	-449(1)	2501(1)	H45B	296(4)	-45(4)	443(4)
C28	7547(1)	2009(2)	3722(1)	H46A	229(2)	-85(3)	432(3)
C29	749(1)	2810(2)	4195(1)	H46B	224(3)	-140(4)	376(4)
C30	7595(2)	3767(2)	4845(2)				
C31	8593(2)	4200(2)	4847(2)				
C32	9264(2)	3497(2)	5365(2)				
C33	9395(1)	2510(2)	4774(2)				
C34	9373(1)	1751(2)	4237(1)				

[C-230/76 Tab. 1]

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$ für C; $\times 10^3$ für H) von 2 zusammen mit ihren Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
C1	4944(2)	1897(2)	-513(3)	H2	531(2)	76(2)	-210(4)
C2	4904(2)	943(2)	-1026(3)	H3	428(2)	-40(2)	-50(4)
C3	4301(1)	298(2)	-99(4)	H4	333(2)	1(2)	213(3)
C4	3727(1)	580(2)	1431(3)	H5	524(2)	447(1)	75(3)
C5	3745(1)	149(1)	2033(2)	H9	611(2)	354(2)	-164(3)
C6	4330(1)	2205(1)	1012(2)	H10	603(2)	230(2)	-240(4)
C7	4351(1)	3188(1)	1423(2)	H13A	294(3)	484(2)	604(4)
C8	5001(2)	3794(2)	423(3)	H13B	194(3)	501(2)	470(4)
C9	5640(2)	3474(2)	-1006(3)	H14A	123(2)	337(2)	546(3)
C10	5605(2)	2355(2)	-1463(3)	H14B	123(2)	411(2)	706(3)
C11	3690(1)	3594(1)	2811(2)	H15A	324(2)	320(2)	726(3)
C12	3154(2)	4011(1)	3895(3)	H15B	217(2)	308(2)	865(3)
C13	2456(2)	4448(2)	5255(3)	H16A	152(2)	180(2)	672(3)
C14	1755(2)	3740(2)	6302(3)	H16B	261(2)	149(2)	768(4)
C15	2483(2)	3033(2)	7563(3)				
C16	2303(2)	2005(2)	6825(3)				
C17	2789(2)	1795(1)	5088(3)				
C18	3214(1)	1664(1)	3675(3)				

[C-230/76 Tab. 2]

⁶⁾ Die Temperaturfaktoren stehen auf Anfrage zur Verfügung.

Tab. 3a. Experimentell bestimmte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von I.
In Klammern stehen die Standardabweichungen

Bindungslängen									
Molekül I		Molekül II		Mittelwert		Streuwert			
C1-C2	1.376(2)	C7-C8	1.379(3)	C18-C19	1.379(3)	C24-C25	1.375(3)	1.377	0.002
C2-C3	1.400(3)	C6-C7	1.391(3)	C19-C20	1.389(3)	C23-C24	1.394(3)	1.394	0.004
C3-C4	1.351(3)	C5-C6	1.349(3)	C21-C20	1.350(3)	C22-C23	1.350(3)	1.350	0.001
C4-C10	1.411(3)	C5-C10	1.414(3)	C21-C27	1.414(3)	C22-C27	1.415(3)	1.415	0.001
C1-C9	1.440(2)	C8-C9	1.437(2)	C18-C26	1.438(2)	C25-C26	1.438(2)	1.438	0.001
C9-C10	1.421(2)			C26-C27	1.422(2)			1.422	0.001
C1-C11	1.436(2)	C8-C17	1.431(2)	C18-C28	1.432(3)	C25-C34	1.438(3)	1.434	0.003
C11-C12	1.179(3)	C16-C17	1.187(3)	C28-C29	1.186(3)	C33-C34	1.182(3)	1.184	0.003
C12-C13	1.470(4)	C15-C16	1.468(3)	C29-C30	1.477(3)	C32-C33	1.477(4)	1.473	0.004
C13-C14A	1.466(6)	C14A-C15	1.521(6)	C30-C31	1.522(3)	C31-C32	1.529(4)	1.497	0.029
C13-C14B	1.458(7)	C14B-C15	1.483(7)						
C2-H35	1.00(2)	C7-H40	1.04(2)	C19-H47	0.97(2)	C24-H52	0.97(2)		
C3-H36	0.97(2)	C6-H39	0.99(2)	C20-H48	1.00(2)	C23-H51	1.00(2)		
C4-H37	0.99(2)	C5-H38	0.96(2)	C21-H49	0.96(2)	C22-H50	1.00(2)		
C13-H41A	1.12(4)	C15-H46A	1.05(4)	C30-H53	0.99(2)	C32-H58	0.97(2)	1.03	0.07
C13-H41B	1.22(6)	C15-H46B	1.03(4)						
C13-H42A	0.95(3)	C15-H45A	1.17(5)	C30-H54	1.06(2)	C32-H57	1.01(2)		
C13-H42B	0.98(4)	C15-H45B	1.10(5)						
C14A-H43A	0.90(4)	C14A-H44A	1.12(4)	C31-H55	1.04(2)	C31-H56	0.99(2)		
C14B-H43B	1.06(5)	C14B-H44B	1.20(5)						
Bindungswinkel									
Molekül I		Molekül II		Mittelwert		Streuwert			
C2-C1-C9	119.7(2)	C7-C8-C9	119.5(1)	C19-C18-C26	119.5(2)	C24-C25-C26	119.6(2)	119.6	0.1
C9-C1-C11	122.1(1)	C9-C8-C17	122.6(1)	C26-C18-C28	122.2(1)	C26-C25-C34	122.0(2)	122.2	0.2
C2-C1-C11	118.3(1)	C7-C8-C17	117.9(2)	C19-C18-C28	118.2(2)	C24-C25-C34	118.4(2)	118.2	0.2
C1-C2-C3	121.4(2)	C6-C7-C8	122.1(2)	C18-C19-C20	122.1(2)	C23-C24-C25	122.0(2)	121.9	0.3
C2-C3-C4	120.2(2)	C5-C6-C7	119.5(2)	C19-C20-C21	119.6(2)	C22-C23-C24	119.8(2)	119.8	0.3
C3-C4-C10	120.9(2)	C6-C5-C10	121.6(2)	C20-C21-C27	121.3(2)	C23-C22-C27	121.1(2)	121.2	0.3
C4-C10-C9	120.1(2)	C5-C10-C9	119.7(2)	C21-C27-C26	120.0(2)	C22-C27-C26	120.2(2)	120.0	0.2
C1-C9-C10	117.6(1)	C8-C9-C10	117.5(1)	C18-C26-C27	117.4(1)	C25-C26-C27	117.3(1)	117.5	0.1
C4-C10-C5	120.1(2)			C21-C27-C22	119.9(2)			120.0	0.1
C1-C9-C8	124.9(1)			C18-C26-C25	125.3(1)			125.1	0.2
C1-C11-C12	177.7(2)	C8-C17-C16	178.0(2)	C18-C28-C29	177.4(2)	C25-C34-C33	178.5(2)	177.9	0.4
C11-C12-C13	170.7(2)	C15-C16-C17	170.6(2)	C28-C29-C30	170.3(2)	C32-C33-C34	170.0(2)	170.4	0.3
C12-C13-C14A	114.9(3)	C14A-C15-C16	111.7(3)	C29-C30-C31	115.2(2)	C31-C32-C33	112.4(2)		
C12-C13-C14B	113.3(4)	C14B-C15-C16	113.7(3)					113.2	1.0
C13-C14A-C15	120.1(4)			C30-C31-C32	115.3(2)				
C13-C14B-C15	123.3(5)							119.6	3.5
C1-C2-H35	117(1)	C8-C7-H40	115(1)	C18-C19-H47	118(1)	C25-C24-H52	118(1)	117	1
C3-C2-H35	121(1)	C6-C7-H40	123(1)	C20-C19-H47	119(1)	C23-C24-H52	120(1)	121	2
C2-C3-H36	117(1)	C7-C6-H39	119(1)	C19-C20-H48	120(1)	C24-C23-H51	118(1)	119	1
C4-C3-H36	122(1)	C5-C6-H39	122(1)	C21-C20-H48	121(1)	C22-C23-H51	122(1)	122	0
C3-C4-H37	121(1)	C6-C5-H38	122(1)	C20-C21-H49	124(1)	C23-C22-H50	123(1)	123	1
C10-C4-H37	118(1)	C10-C5-H38	117(1)	C27-C21-H49	115(1)	C27-C22-H50	116(1)	117	1
Molekül I		Molekül II		Mittelwert		Streuwert			
C12-C13-H41A	96(2)	C16-C15-H45A	106(2)	C29-C30-H53	109(1)	C33-C32-H57	106(1)	104	4
C12-C13-H41B	106(3)	C16-C15-H45B	103(3)						
C12-C13-H42A	111(2)	C16-C15-H46A	109(2)	C29-C30-H54	109(1)	C33-C32-H58	105(1)	109	2
C12-C13-H42B	111(2)	C16-C15-H46B	111(3)						
C14A-C13-H41A	99(2)	C14A-C15-H45A	110(3)	C31-C30-H53	110(1)	C31-C32-H57	109(1)	106	4
C14B-C13-H41B	108(3)	C14B-C15-H45B	101(3)						
C14A-C13-H42A	117(2)	C14A-C15-H46A	113(2)	C31-C30-H54	110(1)	C31-C32-H58	111(1)	111	3
C14B-C13-H42B	107(2)	C14B-C15-H46B	110(3)						
H41A-C13-H42A	117(3)	H45A-C15-H46A	107(3)	H53-C30-H54	106(1)	H57-C32-H58	112(2)	112	4
H41B-C13-H42B	112(4)	H45B-C15-H46B	117(4)						
C13-C14A-H43A	108(2)	C15-C14A-H43A	106(2)	C30-C31-H56	110(1)	C32-C31-H56	107(1)	107	1
C13-C14B-H43B	106(2)	C15-C14B-H43B	106(2)						
C13-C14A-H44A	104(2)	C15-C14A-H44A	109(2)	C30-C31-H55	110(1)	C32-C31-H55	108(1)	107	3
C13-C14B-H44B	103(3)	C15-C14B-H44B	108(3)						
H43A-C14A-H44A	109(3)			H55-C31-H56	106(1)			109	2
H43B-C14B-H44B	111(4)								

im Mittel 0.003 Å bzw. 0.2°. Diese Werte stimmen gut überein mit den Abweichungen von den Mittelwerten, die aus chemisch gleichwertigen Bindungslängen und -winkeln gebildet wurden, wenn man von Unordnungs-Effekten absieht (s. unten).

Tab. 3b. Experimentell bestimmte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 2. In Klammern stehen die Standardabweichungen

Bindungslängen				Mittelwerte	Streuwerte
C1 - C2	1.379 (2)	C7 - C8	1.370 (3)	1.375	0.005
C2 - C3	1.398 (3)	C6 - C7	1.404 (4)	1.401	0.003
C3 - C4	1.347 (4)	C5 - C6	1.354 (4)	1.351	0.004
C4 - C10	1.415 (3)	C5 - C10	1.404 (4)	1.410	0.005
C1 - C9	1.426 (3)	C8 - C9	1.430 (3)	1.428	0.002
C9 - C10	1.435 (3)				
C1 - C11	1.433 (2)	C8 - C18	1.444 (3)	1.439	0.005
C11 - C12	1.195 (3)	C17 - C18	1.193 (3)	1.194	0.001
C12 - C13	1.460 (3)	C16 - C17	1.468 (3)	1.464	0.004
C13 - C14	1.525 (3)	C15 - C16	1.522 (4)	1.524	0.002
C14 - C15	1.527 (3)				
C2 - H19	0.98 (2)	C7 - H24	0.98 (2)		
C3 - H20	0.98 (2)	C6 - H23	1.03 (3)		
C4 - H21	0.94 (3)	C5 - H22	0.98 (3)		
C13 - H25	0.99 (3)	C16 - H31	0.98 (2)	1.00	0.04
C13 - H26	1.09 (3)	C16 - H32	1.05 (3)		
C14 - H27	1.03 (2)	C15 - H29	0.97 (2)		
C14 - H28	0.99 (2)	C15 - H30	1.03 (3)		
Bindungswinkel				Mittelwert	Streuwert
C2-C1-C9	119.7 (1)	C7-C8-C9	120.3 (2)	120.0	0.3
C9-C1-C11	122.8 (1)	C9-C8-C18	122.6 (2)	122.7	0.1
C2-C1-C11	117.4 (2)	C7-C8-C18	117.0 (2)	117.2	0.2
C1-C2-C3	121.9 (2)	C6-C7-C8	121.5 (2)	121.7	0.2
C2-C3-C4	119.7 (2)	C5-C6-C7	119.5 (2)	119.6	0.1
C3-C4-C10	121.4 (2)	C6-C5-C10	121.6 (2)	121.5	0.1
C4-C10-C9	119.5 (2)	C5-C10-C9	119.7 (2)	119.6	0.1
C1-C9-C10	117.6 (2)	C8-C9-C10	117.2 (2)	117.4	0.2
C4-C10-C5	120.8 (2)				
C1-C9-C8	125.2 (2)				
C1-C11-C12	174.0 (2)	C8-C18-C17	175.6 (2)	174.8	0.8
C11-C12-C13	175.5 (2)	C16-C17-C18	175.0 (2)	175.3	0.3
C12-C13-C14	113.5 (2)	C15-C16-C17	112.9 (2)	113.2	0.3
C13-C14-C15	114.2 (2)	C14-C15-C16	114.9 (2)	114.6	0.4
C1-C2-H19	119 (1)	C8-C7-H24	119 (1)	119	0
C3-C2-H19	119 (1)	C6-C7-H24	119 (1)	119	0
C2-C3-H20	118 (1)	C7-C6-H23	120 (2)	119	1
C4-C3-H20	122 (1)	C5-C6-H23	121 (2)	122	1
C3-C4-H21	123 (2)	C6-C5-H22	121 (2)	122	1
C10-C4-H21	115 (2)	C10-C5-H22	118 (2)	117	2
C12-C13-H25	110 (2)	C17-C16-H31	104 (2)	107	3
C12-C13-H26	111 (2)	C17-C16-H32	106 (1)	109	3
C14-C13-H25	111 (2)	C15-C16-H31	115 (1)	113	2
Bindungswinkel				Mittelwert	Streuwert
C14-C13-H26	112 (2)	C15-C16-H32	118 (1)	115	3
C13-C14-H27	109 (1)	C16-C15-H29	109 (1)	109	0
C13-C14-H28	107 (1)	C16-C15-H30	106 (1)	107	1
C15-C14-H27	109 (1)	C14-C15-H29	109 (1)	109	0
C15-C14-H28	112 (1)	C14-C15-H30	106 (1)	109	3
H25-C13-H26	99 (2)	H31-C16-H32	100 (2)	100	1
H27-C14-H28	104 (2)	H29-C15-H30	112 (2)	108	4

[C 230/78 Tab.3b]

Molekülkonformation

Die Verbindung 1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 8$ Molekülen in der Elementarzelle (s. Tab. 6), so daß in der unabhängigen Einheit zwei Moleküle von 1 vorhanden sind. In Molekül I zeigt die mittlere CH_2 -Gruppe ein Unordnungsver-

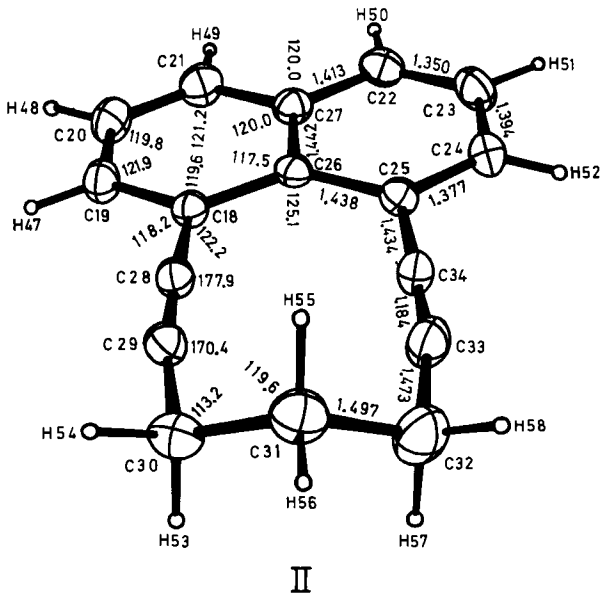
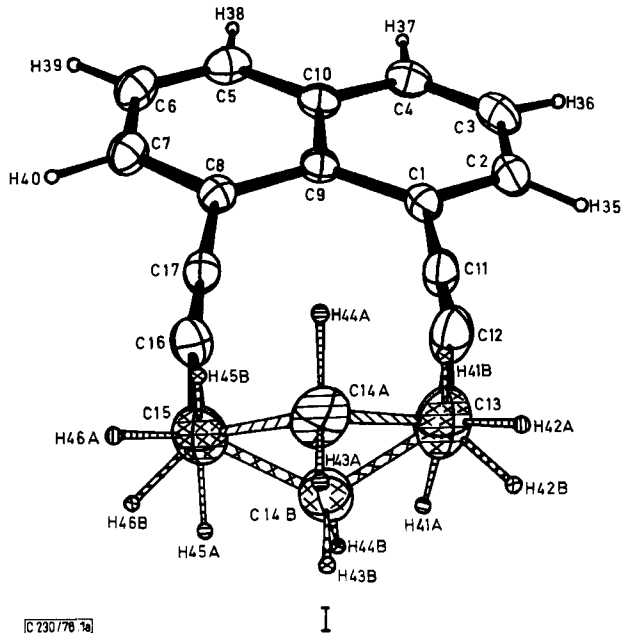


Abb. 1a. Schwingungsellipsoide⁷⁾ und Atombezeichnungen des Moleküls I und II von 1. Die disorder-Anteile in Molekül I sind durch Kreuze bzw. Striche markiert. In das Molekül II sind die gemittelten Bindungslängen und -winkel von I eingetragen

⁷⁾ Die Schwingungsellipsoide wurden mit dem Programm ORTEP von C. K. Johnson, Report ORNL-3798, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965, gezeichnet.

halten. Relativ zur Molekülebene ist diese Gruppe im Kristall je zur Hälfte nach oben bzw. nach unten geklappt (Abb. 1a). Dadurch ergibt sich auch eine Unordnungsstellung für die Wasserstoffatome der beiden benachbarten CH_2 -Gruppen. Das Molekül II zeigt keinen derartigen disorder-Effekt. Die Verbindung 2 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$ Molekülen. Die Schwingungsellipsoide⁷⁾ der Atome von 2 sind in Abb. 1b dargestellt.

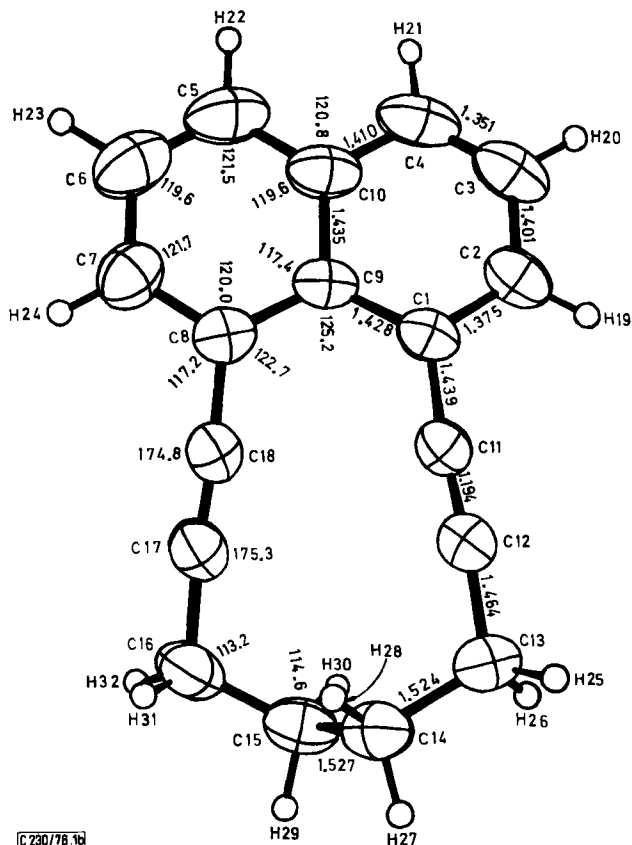


Abb. 1b. Schwingungsellipsoide⁷⁾ und Atombezeichnungen von 2. In die Zeichnung sind die gemittelten Bindungslängen und -winkel von 2 eingetragen

Die beiden Acetylgruppen in 1 und 2 weichen von den jeweiligen Naphthalinebenen in entgegengesetzter Richtung ab. In 1 nimmt der Höhenunterschied zwischen den beiden Acetylgruppen senkrecht zur Naphthalinebene mit wachsender Entfernung vom Aromaten von 0.182 Å der beiden ersten sp^3 -C-Atome bis 0.283 Å⁸⁾ der folgenden sp^3 -C-Atome zunächst zu, bleibt dann aber mit 0.304 Å der sp^3 -C-Atome praktisch konstant. Höhenunterschiede geringeren Ausmaßes sind auch für die weniger gespannten offenen Systeme

⁸⁾ Die in der Diskussion angeführten Ergebnisse sind jeweils gemittelte Werte über chemisch äquivalente Abstände und Winkel. Die Einzelmeßwerte entnehme man den Tabellen.

3 und 4 zu beobachten^{4,5)}. Eine Abspreizung der Acetylengruppen vom Naphthalinring in dieser Größenordnung ist daher offensichtlich auf eine gegenseitige sterische Beeinflussung zurückzuführen, die durch die *peri*-Stellung der Substituenten hervorgerufen wird. Die wesentlich höheren Werte 0.406, 0.735 und 1.157 Å in 2 werden dagegen in der Hauptsache durch die abspreizende Wirkung der um ein Glied längeren $[\text{CH}_2]_n$ -Brücke verursacht. Auf Grund der entgegengesetzten Abweichung der Substituenten von der Naphthalinebene sind die Moleküle 1 und 2 chiral. Da die Aufspreizung innerhalb der Ringe von intramolekularen Effekten hervorgerufen wird, ist eine solche Konformation auch außerhalb des Kristallverbandes anzunehmen. Die Abspreizung der Substituenten führt zu einer analogen, chiralen Verdrillung des Naphthalinsystems aus der Planarität (Abb. 2).

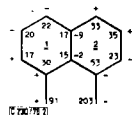


Abb. 2. Abweichungen der C-Atome von einer besten Ebene durch das Naphthalinringsystem. Im linken Ring sind die gemittelten Werte für 1, im rechten die für 2 eingetragen. Die Vorzeichen der Abweichungen markieren die chirale Deformation des jeweiligen Naphthalinsystems

Die in *peri*-Stellung substituierten Kohlenstoffatome zeigen im Zehnring von 1 einen besonders kurzen 1...5-Kontakt $d_3 = 2.795$ Å (Tab. 4). Der entsprechende Wert im Elfring von 2 beträgt 2.824 Å, während in den offenen Systemen 3 und 4 wegen der größeren Bewegungsfreiheit der Acetylengruppen noch größere Abstände (2.874 Å und 2.859 Å) eingenommen werden (Tab. 4). In 1 ist der Abstand $d_4 = 2.917$ Å der benachbarten sp-C-Atome nur geringfügig größer als d_3 , während der sich anschließende 1...3-Kontakt zwischen den CH_2 -Gruppen auf $d_5 = 2.583$ Å sinkt. Im Gegensatz dazu nehmen diese transannularen Abstände in 2 ($d_4 = 3.291$ Å; $d_5 = 3.661$ Å) sowie auch in den offenen Systemen 3 und 4 (Tab. 4) mit wachsender Entfernung vom Naphthalinring beträchtlich zu. Trotz der kurzen transannularen Abstände zwischen den Dreifachbindungen in 1 und 2 sind ebenso wie in den offenen Systemen 3 und 4 keine Auswirkungen dieser Kontakte auf die spektroskopischen Eigenschaften der Moleküle feststellbar³⁾.

Tab. 4. Einige intramolekulare Abstände (Å) in 1 und 2 sowie in 3⁴⁾ und 4⁵⁾

	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5
1 : $X_1-X_2 = (\text{CH}_2)_3$	2.448	2.553	2.795	2.917	2.583
(Molekül I)	2.448	2.550	2.792	2.911	2.588)
(Molekül II)	2.447	2.555	2.797	2.923	2.577)
2 : $X_1-X_2 = (\text{CH}_2)_4$	2.450	2.536	2.824	3.291	3.661
3 : $X_1-X_2 = \text{CH}_3$	2.453	2.556	2.874	3.396	3.879
4 : $X_1-X_2 = \text{Ph}$	2.442	2.549	2.859	3.356	3.674

© 230 (75) tab. 4.

Die beiden Dreifachbindungen im Zehnring 1 bilden einen Winkel von 7.3° und im Elfring 2 einen Winkel von 25.6° miteinander. Der Hauptanteil von 6.0° bzw. 22.7° liegt innerhalb der Projektion auf die Molekülebene, während 4.4° bzw. 12.0° in die Projektion senkrecht dazu mit Blick auf die Acetylenbindungen fallen, so daß vor allem bei 2 eine beträchtliche Abweichung aus der parallelen Anordnung zu verzeichnen ist.

Der Abstand d_2 von 2.553 Å für 1 und 2.536 Å für 2 zwischen den 1,8-C-Atomen des Naphthalinkerns ist als Folge der gegenseitigen Abstoßung der Substituenten gegenüber dem 4,5-Abstand d_1 von 2.448 Å bzw. 2.450 Å für 1 und 2 aufgeweitet. Praktisch die gleichen Werte wurden in 3 und 4 gefunden.

Die CH₂-Gruppen in 1 können sich alle in einer synclinalen⁹⁾ Konformation auf Lücke einstellen, da die [CH₂]₃-Brücke aus einer ungeraden Anzahl von Gliedern besteht¹⁰⁾ (Tab. 5a). Dagegen sind in 2 mit einer geradzahigen Verbrückung die beiden mittleren CH₂-Gruppen in der energetisch ungünstigen, ekliptischen, anticlinalen Konformation angeordnet. Die beiden benachbarten CH₂-Gruppen können eine synclinal Konformation einnehmen (Tab. 5b). Innerhalb der Reihe unserer Strukturuntersuchungen über die cyclische Verknüpfung von zwei Acetylsystemen^{1, 2)} ist dies der einzige Fall mit einer ekliptischen Konformation, welche durch die starre Anordnung des Ringsystems erzwungen wird. Bei einer flexiblen, gekreuzten Anordnung der Acetylsysteme können sich die verknüpfenden vier CH₂-Gruppen auf Lücke einstellen, allerdings unter erheblicher Abweichung aus einer Anordnung mit der Symmetrie 2^{2a)}.

Tab. 5a. Torsionswinkel (°) von 1

						Mittelw. (Streu.)		
C1-C9-C8-C17	-1,7(3)	C9-C9-C1-C11	-4,1(3)	C25-C26-C17-C28	3,7(3)	C18-C26-C25-C34	1,6(3)	3(1)
C9-C8-C17-C16	-24(5)	C9-C1-C11-C12	-6(5)	C26-C18-C28-C29	-33(4)	C26-C25-C34-C33	10(8)	18(11)
C8-C17-C16-C15	36(6)	C1-C11-C12-C13	15(6)	C18-C28-C29-C30	23(5)	C25-C34-C33-C32	-23(9)	25(8)
C17-C16-C15-C14A	18(1)	C11-C12-C13-C14A	-27(2)	C28-C29-C30-C31	34(1)	C31-C32-C33-C34	-20(1)	25(6)
C17-C16-C15-C14B	-30(1)	C11-C12-C13-C14B	23(2)					
C16-C15-C14A-C13	-61(1)	C12-C13-C14A-C15	58(1)	C29-C30-C31-C32	-65(1)	C30-C31-C32-C33	65(1)	60(4)
C16-C15-C14B-C13	54(1)	C12-C13-C14B-C15	-59(1)					
H43A-C14A-C15-C16	176(2)	H43A-C14A-C15-H45A	-66(3)	H43A-C14A-C15-H46A	53(3)			
H43A-C14A-C13-C12	180(2)	H43A-C14A-C13-H41A	78(3)	H43A-C14A-C13-H42A	-48(4)			
H43B-C14B-C15-C16	176(3)	H43B-C14B-C15-H45B	67(4)	H43B-C14B-C15-H46B	-58(4)			
H43B-C14B-C13-C12	179(3)	H43B-C14B-C13-H41B	-65(4)	H43B-C14B-C13-H42B	51(4)			
H56-C31-C30-C29	175(1)	H56-C31-C30-H53	-63(2)	H56-C31-C30-H54	53(2)			
H56-C31-C32-C33	-173(1)	H56-C31-C32-H57	70(2)	H56-C31-C32-H58	-55(2)			
Mittelwerte (Streuwerte)	177(2)		68(5)				54(3)	
H44A-C14A-C15-C16	59(2)	H44A-C14A-C15-H45A	177(3)	H44A-C14A-C15-H46A	-64(3)			
H44A-C14A-C13-C12	-55(2)	H44A-C14A-C13-H41A	-166(3)	H44A-C14A-C13-H42A	67(3)			
H44B-C14B-C15-C16	-65(2)	H44B-C14B-C15-H45B	-174(4)	H44B-C14B-C15-H46B	61(4)			
H44B-C14B-C13-C12	53(2)	H44B-C14B-C13-H41B	179(3)	H44B-C14B-C13-H42B	-60(4)			
H55-C31-C30-C29	58(1)	H55-C31-C30-H53	190(1)	H55-C31-C30-H54	-63(1)			
H55-C31-C32-C33	-59(1)	H55-C31-C32-H57	-177(2)	H55-C31-C32-H58	59(2)			
Mittelwerte (Streuwerte)	62(3)		176(5)				62(3)	
C13-C14A-C15-C16	-61(1)	C13-C14A-C15-H45A	57(2)	C13-C14A-C15-H46A	176(2)			
C15-C14A-C13-C12	58(1)	C15-C14A-C13-H41A	-43(2)	C15-C14A-C13-H42A	-170(3)			
C13-C14B-C15-C16	54(1)	C13-C14B-C15-H45B	-55(3)	C13-C14B-C15-H46B	180(3)			
C15-C14B-C13-C12	-59(1)	C15-C14B-C13-H41B	58(3)	C15-C14B-C13-H42B	179(1)			
C32-C31-C30-C29	-65(1)	C32-C31-C30-H53	58(1)	C32-C31-C30-H54	174(1)			
C30-C31-C32-C33	65(1)	C30-C31-C32-H57	-53(1)	C30-C31-C32-H58	-177(1)			
Mittelwerte (Streuwerte)	60(4)		54(5)				176(3)	

© 2007/76 10b 5a

9) W. Klyne und V. Prelog, *Experientia* 16, 521 (1960).10) J. Dale, *J. Chem. Soc.* 1963, 93.

Tab. 5b. Torsionswinkel (°) von 2

			Mittelw. (Streu.)
C 8-C 9-C 1-C11	-7,6(3)	C 1-C 9-C 8-C18	-6,0(3)
C 9-C 1-C11-C12	-150,0(24)	C 9-C 8-C18-C17	-160,8(18)
C 1-C11-C12-C13	146,3(22)	C 8-C18-C17-C16	159,3(21)
C11-C12-C13-C14	4,4(25)	C18-C17-C16-C15	4,3(29)
C12-C13-C14-C15	69,5(3)	C17-C16-C15-C14	63,4(3)
C13-C14-C15-C16	-117,3(2)		66,5(31)
C11-C12-C13-H26	129(3)	C18-C17-C16-H31	129(3)
C11-C12-C13-H25	-126(3)	C18-C17-C16-H32	-123(3)
C12-C13-C14-H28	-53(1)	C17-C16-C15-H30	-59(1)
C12-C13-C14-H27	-173(1)	C17-C16-C15-H29	-172(1)
H26-C13-C14-C15	-49(2)	H31-C16-C15-C14	-61(2)
H26-C13-C14-H28	-171(2)	H31-C16-C15-H30	-183(2)
H26-C13-C14-H27	68(2)	H31-C16-C15-H29	64(2)
H25-C13-C14-C15	-167(2)	H32-C16-C15-C14	-170(2)
H25-C13-C14-H28	71(2)	H32-C16-C15-H30	67(2)
H25-C13-C14-H27	-49(2)	H32-C16-C15-H29	-45(2)
C13-C14-C15-H30	5(1)		
C13-C14-C15-H29	121(1)		
H28-C14-C15-C16	5(1)		
H28-C14-C15-H30	127(2)		
H28-C14-C15-H29	-117(2)		
H27-C14-C15-C16	126(1)		
H27-C14-C15-H30	-112(2)		
H27-C14-C15-H29	4(2)		

C 230/76, Tab. 5b

Bindungslängen und -winkel

Die transannulare Abstoßung innerhalb der Ringsysteme führt zu Deformationen von Bindungswinkeln. Der C1-C9-C8-Winkel (und C18-C26-C25 von 1) in 1 und 2 wird auf 125,1° bzw. 125,2° aufgeweitet (Abb. 1; Tab. 3), während dem vergleichbaren Winkel C4-C10-C5 (bzw. C21-C27-C22) an der unsubstituierten Seite des Naphthalinsystems die unverzerrten Werte von 120,0° und 120,8° für 1 und 2 zukommen. Die gleichen Verhältnisse wurden in 3 und 4 gefunden. Der sich innerhalb der Macrocyclen 1 und 2 anschließende Winkel von 122,2° bzw. 122,7° ist um 1,4° bzw. 0,9° kleiner als in den offenen Systemen 3 und 4. Der Winkel von 177,9° am sp-C-Atom in 1 auf Seiten des Naphthalinringes ist weit weniger deformiert als der benachbarte Winkel von 170,4°, so daß die Acetylgruppen bis zum zweiten sp-C-Atom abgespreizt sind, dann aber durch die [CH₂]₃-Brücke zurückgeknickt werden. Durch die Einbeziehung in das Zehnringsystem sind die Acetylgruppen in cisoider Weise verbogen, wie wir es auch in Zwölfringssystemen mit überkreuzt angeordneten Dreifachbindungen gefunden haben²⁾. Im Elfring 2 jedoch sowie auch in den offenen Systemen 3 und 4 treten transoide Abweichungen von jeweils etwa 5° aus der linearen Anordnung auf. Zwischen den Acetylgruppen von 2 überwiegen auf der Naphthalinseite die Abstoßungskräfte und bewirken eine Abknickung nach außen, bis bei Kontakt *d*₄ (Tab. 4) fast van der Waals-Abstände erreicht sind. Infolge der Verknüpfung durch die [CH₂]₄-Brücke werden dann die Acetylgruppen wieder zurückgebogen. Bei 3 und 4 dürften Packungseffekte gegen die Abspreizung wirken, sobald van der Waals-Abstände erreicht sind (Tab. 4). Die Deformationen der Winkel an den sp-C-Atomen von 1 und 2 erfolgen innerhalb der Molekülebene. Senkrecht dazu treten Abweichungen von höchstens 1° auf.

Die hohen Winkelwerte von 121,7° in Molekül I und 115,3° in Molekül II zwischen den Bindungen der CH₂-Kohlenstoffatome von 1 sind angesichts der relativ starken

thermischen Bewegung dieser Atome und der disorder-Erscheinung in Molekül I teilweise durch diese Effekte bedingt, die auch bei der Beurteilung des relativ kurzen Bindungsabstandes von 1.497 Å berücksichtigt werden müssen.

Die $C_{sp^2}-C_{sp}$ -Einfachbindungen mit einer Länge von 1.434 Å in **1** und 1.439 Å in **2** sind deutlich kürzer als die $C_{sp^3}-C_{sp}$ -Bindungen mit 1.473 bzw. 1.464 Å (Abb. 1). Da die Bindungslängen von **1**–**4** relativ gut übereinstimmen, werden sie offenbar durch zusätzliche sterische Effekte der Ringsysteme von **1** und **2** kaum beeinflusst.

Obwohl die Zellkonstanten von **1** und **3** sehr ähnlich sind und die gleiche Raumgruppe und Anzahl von Molekülen in der Zelle vorliegen (Tab. 6 und Lit. ⁴⁾), sind die beiden Substanzen nicht isomorph, da sich jeweils eines der beiden unabhängigen Moleküle von **1** und **3** in seiner relativen Orientierung um etwa 180° unterscheidet.

Herrn Prof. Dr. H. A. Staab gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Stiftung Volkswagenwerk, Hannover, danken wir für ihre Unterstützung. Den Herren R. Bieber und H. Rodewald sei für die Hilfe bei den Rechnungen und Messungen gedankt.

Experimenteller Teil

Die Kristalle von **1** und **2** wurden als farblose Nadeln ¹¹⁾ vom Schmp. 137–139°C bzw. 110 bis 111°C aus Petrolether gezüchtet. Die Gitterkonstanten (Tab. 6) ermittelten wir nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren aus Reflexen hoher Ordnung auf einem Diffraktometer. Für **1** wurde ein unabhängiger Satz von 5580 Intensitäten auf einem Diffraktometer bis zu einem Bereich von $\sin \Theta/\lambda \leq 0.64$ vermessen. Davon wurden 2881 Reflexe als nicht beobachtet angesehen ($I < 2\sigma(I)$). Die Verbindung **2** wurde auf einem computergesteuerten Siemens-Diffraktometer mit monochromatisierter (Graphitkristall) MoK_{α} -Strahlung vermessen. Bis zum Bereich von $\sin \Theta/\lambda \leq 0.662$ wurde ein unabhängiger Satz von 1789 Reflexen erfaßt, von denen 214 nicht beobachtet waren.

Tab. 6. Kristallographische Konstanten von **1** und **2**

1 $C_{17}H_{12}$; Mol.-Masse 216.3		2 $C_{18}H_{14}$; Mol.-Masse 230.3	
$a = 14.796 \text{ \AA}$	$\sigma(a) = 0.004 \text{ \AA}$	$a = 11.851 \text{ \AA}$	$\sigma(a) = 0.003 \text{ \AA}$
$b = 12.808$	$\sigma(b) = 0.003$	$b = 14.149$	$\sigma(b) = 0.004$
$c = 12.501$	$\sigma(c) = 0.003$	$c = 7.590$	$\sigma(c) = 0.002$
$\beta = 90.00^\circ$	$\sigma(\beta) = 0.02^\circ$		
Auslöschungen: $h\ 0\ l$ für l ungerade, $0\ k\ 0$ für k ungerade		Auslöschungen: $h\ 0\ 0$ für $h, 0\ k\ 0$ für k und $0\ 0\ l$ für l ungerade	
Raumgruppe: $P2_1/c$		Raumgruppe: $P2_12_12_1$	
$V = 2369.0 \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber}} = 1.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$		$V = 1272.6 \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber}} = 1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
für $Z = 8$		für $Z = 4$	

Die Struktur von **1** wurde nach der Symbolischen Additionsmethode ¹²⁾ gelöst. Die Struktur von **2** konnte ebenfalls nach direkten Methoden mit dem Programm MULTAN ¹³⁾ gelöst werden. Der Phasensatz mit den höchsten Wahrscheinlichkeitskriterien führte in einer Elektronendichteberechnung zu den Koordinaten sämtlicher C-Atome.

¹¹⁾ Wir danken Dr. M. Frodl und Dr. A. Nissen für die Substanzproben.

¹²⁾ J. Karle und I. L. Karle, Acta Crystallogr. **21**, 849 (1966).

¹³⁾ J. P. Declercq, G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **29**, 231 (1973).

Im Laufe der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung von **1** und **2** wurde der $\sin \theta/\lambda$ -Bereich schrittweise erweitert und die Wasserstoffatome nach stereochemischen Gesichtspunkten festgelegt und miteinander bezogen. Der konventionelle R -Wert von **1** konnte zunächst nicht unter 0.07 gesenkt werden. Die Temperaturfaktoren von C14 im Molekül **1** zeigten senkrecht zur Molekülebene eine außergewöhnlich hohe Komponente. Die Nachbaratome wiesen ebenfalls relativ hohe Temperaturparameter auf. Wir schlossen daraus auf einen disorder-Effekt und belegten die beiden disorder-Stellungen je mit einem halben Kohlenstoffatom C14A und C14B. Die Wasserstoffatome wurden entsprechend behandelt. Die H-Atome an den beiden benachbarten C-Atomen nehmen ebenfalls disorder-Stellung ein, da ein Umklappvorgang der mittleren CH_2 -Gruppe unter gleichzeitiger Rotation um die beiden $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{C}_{\text{sp}}$ -Bindungen erfolgt. Die abschließenden Zyklen wurden im Block-Matrix-Verfahren mit zwei Blöcken durchgeführt, wobei jeder Block ein Molekül enthielt und alle Parameter variiert wurden. Von den Intensitäten wurden sämtliche Reflexe bis $\sin \theta/\lambda \leq 0.6$ herangezogen, während aus dem Bereich $0.60 < \sin \theta/\lambda \leq 0.64$ nur die 146 beobachteten Reflexe einbezogen wurden, so daß die Verfeinerung auf insgesamt 4406 Reflexen basiert, von denen 1801 als unbeobachtet gelten. Der letzte Verbesserungszyklus mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome und isotropen für die H-Atome ergab einen endgültigen R -Wert von 0.047 (ohne nicht beobachtete Reflexe) bzw. 0.049 (einschließlich nicht beobachteter Reflexe). Die relative Besetzung der Positionen C14A und C14B wurde zu 0.54 und 0.46 verfeinert. Sieben der stärksten Reflexe, für die $kF_o - |F_c| < -5.0$ galt, erhielten Nullgewicht.

Die glatt verlaufene Verfeinerung von **2** im Voll-Matrix-Verfahren führte unter Einbeziehung aller 1789 Reflexe mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome und isotropen für die H-Atome zu einem endgültigen R -Wert von 0.052 (ohne nicht beobachtete Reflexe) bzw. 0.054 (einschließlich nicht beobachteter Reflexe). Zehn der stärksten Reflexe ($kF_o - |F_c| < -5.0$) wurde das Gewicht Null zugewiesen.

Folgende Atomformfaktoren wurden verwendet: $f_{\text{C}}^{14)}$; $f_{\text{H}}^{15)}$. Listen der kF_o und F_c stehen auf Anfrage gerne zur Verfügung. Sämtliche Rechnungen wurden auf der IBM 360 im Rechenzentrum der Universität Heidelberg durchgeführt.

¹⁴⁾ D. T. Cromer und J. T. Waber, Acta Crystallogr. **18**, 104 (1965).

¹⁵⁾ R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1965).