of the antisymmetric torsional mode and the librational mode around the Cr–Cr axis in a manner which allows the bridging oxygen atom to librate with a much larger amplitude than the terminal atoms. Such a motion affects the internal conformation of the  $Cr_2O_7^{-1}$  ion to a much larger extent than it changes the external shape and orientation of the ion. Consequently the packing of the ions is relatively unaffected by this motion.

Table 4 lists some of the angles and distances, as well as the amplitudes of thermal motion, observed in a number of  $Cr_2O_7^{2-}$  ions. The conformations of the ions and amplitudes of the asymmetric torsional mode are shown in Fig. 1. Most of the ions lie close to the A conformation which has  $C_{2v}$  symmetry and the remainder lie close to the line joining A and B, B representing the other eclipsed conformation that has  $C_{2\nu}$  symmetry. There is a correlation between the Cr-O(B)-Cr angle, the antisymmetric twist  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ and the amplitude of the antisymmetric torsion mode, each of these tending to increase together. The large amplitudes of vibration observed close to the B conformation and the large number of structures containing ions in the A conformation suggest that A is more stable than B. It is this instability that leads to the  $\alpha$ - $\beta$  phase transformation in Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, one of the two Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> groups in the low temperature  $\beta$  phase having a conformation much closer to A. Accordingly the antisymmetric torsion-libration mode is expected to be soft immediately above the transition.

This same instability is involved in the  $V \rightarrow VII$  phase transition in  $K_2Cr_2O_7$ . As with the  $\alpha-\beta$  transition in Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, this transition appears to be displacive

in character although in this case there is no doubt that it is first order. Brown & Calvo (1970) have proposed that in this transition the bridging oxygen atoms in one half of the dichromate groups move from one Aconfiguration to another passing through an intermediate B configuration. The relative instability of Bcompared to A results in the transition being very rapid

We would like to thank the National Research Council of Canada for a research operating grant.

#### References

- BRANDON, J. K. & BROWN, I. D. (1968). Canad. J. Chem. 46, 933–941.
- BROWN, I. D. & CALVO, C. (1970). J. Solid State Chem. 1, 173–179.
- HAMILTON, W. C. (1965). Acta Cryst. 18, 502-510.
- HAZELL, R. G. (1969). Acta Cryst. A25, S116 and private communication.
- International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, table 3.3.1.A. Birmingham: Kynoch Press.
- LÖFGREN, P. (1971). Acta Chem. Scand. 25, 44-58.
- Löfgren, P. & Waltersson, K. (1971). Acta Chem. Scand. 25, 35–43.
- LUU, D. V. & LAFONT, R. (1970). J. Phys. Radium, 31, 85-92.
- PANAGIOTOPOULOS, N. C. (1972). Ph. D. Thesis, p. 31. McMaster University.
- PANAGIOTOPOULOS, N. C. & BROWN, I. D. (1970). Canad. J. Chem. 48, 537-543.
- PANAGIOTOPOULOS, N. C. & BROWN, I. D. (1972a). Acta Cryst. B28, 1352–1357.
- PANAGIOTOPOULOS, N. C. & BROWN, I. D. (1972b). Acta Cryst. B28, 2880–2882.

Acta Cryst. (1973). B29, 894

# Kristall- und Molekularstruktur des chiralen Hexa-o-phenylens

#### VON HERMANN IRNGARTINGER

Organisch-Chemisches Institut der Universität, 6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7, Deutschland (BRD)

### (Eing gaigen am 30. Oktober 1972; angenommen am 9. Januar 1973)

The crystal structure of the chiral isomer of hexa-o-phenylene  $C_{36}H_{24}$  has been determined from counter data. 3291 intensities were measured by diffractometry using Mo  $K\alpha$  radiation. Crystals of the orthorhombic form with the space group *Pbcn* were investigated. The lattice dimensions are a = 14.561, b = 10.853, c = 15.307 Å. The structure has been solved by the symbolic addition procedure and refined to R = 0.055. In the crystal the molecule has symmetry 2 ( $C_2$ ) and it has only small deviations from symmetry 222 ( $D_2$ ). The twelve-membered ring has a loop-like conformation. The benzene rings are slightly distorted in a twist form. Within the twelve-membered ring all the angles are enlarged to a maximum value of  $129.3^{\circ}$  because of intramolecular repulsion; also because of this effect the bond between the benzene rings of the lateral biphenyl group is lengthened to 1.505 Å compared with 1.482 Å in the central biphenyl group, though the dihedral angles between their ring planes are 46 and 64° respectively.

#### Einleitung

Im Rahmen unserer Röntgenstrukturuntersuchungen über cyclisch verknüpfte Polyphenyl-Verbindungen waren die Strukturanalysen der beiden von Wittig & Rümpler (1971) synthetisierten Isomeren des Hexa-ophenylens (I) und (II) von Interesse (siehe auch Staab & Wünsche, 1968). Über die Strukturaufklärung von (II) wird andernorts (Irngartinger, 1972) berichtet. Der Vergleich von (I) und (II) soll die Einflüsse sterischer Unterschiede auf die Molekülparameter bei gleicher Zusammensetzung und Ringgrösse aufzeigen. Die Strukturanalysen des Hexa-m-phenylens (III) und des Penta-m-phenylens (Irngartinger, Leiserowitz & Schmidt, 1970a) ergaben Deformationen der Molekelgerüste auf Grund kurzer intramolekularer Abstände. Die zu erwartenden Deformationen am gespannten, chiralen (I) sollten geklärt werden. Im Hinblick auf unsere Arbeiten über carbocyclische Zwölfring-Systeme interessierte uns die Geometrie des inneren Macrocyclus von (I). Die sehr stabile Verbindung eignet sich gut für röntgenographische Untersuchungen wegen ihres relativ hohen Schmelzpunktes (346-347°) und der Möglichkeit, die Genauigkeit der Ergebnisse durch Mittelung äquivalenter, unabhängig vermessener Grössen zu erhärten.



Experimentelles

Aus einem Benzol-Petroläther Gemisch wurden durch langsames Abkühlen Kristalle in gut ausgebildeten, farblosen, orthorhombischen Bipyramiden mit {212} und {122} als Begrenzungsflächen gezüchtet. Aus den systematischen Auslöschungen in 0kI für k ungerade, h0I für I ungerade und hk0 für h+k ungerade ergibt sich die Raumgruppe *Pbcn*. Eine weitere, monokline Modifikation, deren Struktur nicht untersucht wurde, kristallisiert aus Benzollösungen. Für diese Form folgt aus den Auslöschungen in 0k0 für k ungerade die Raumgruppe  $P2_1$  oder  $P2_1/m$ . Von den beiden Möglichkeiten muss  $P2_1$  als zutreffend angesehen werden, da Lösungen von Einkristallen optisch aktiv sind. Beide Modifikationen zeigen praktisch den gleichen Schmelzpunkt (Tabelle 1). Tabelle 1. Kristallographische Konstanten von (I)

C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>; M.G. 456,6

(a) Orthorhombische Form

a = 14,561 (2); b = 10,853 (2); c = 15,307 (2) Å Raumgruppe: *Pbcn* 

 $V = 2418.9 \text{ Å}^3$ ;  $D_{\text{ber}} = 1.25 \text{ g cm}^{-3} \text{ für } Z = 4$ 

 $F(000) = 960; \ \mu(Mo \ K\alpha) = 0.77 \ cm^{-1}; \ Schmp. 346-347^{\circ}$ 

Molekularsymmetrie:  $2(C_2)$ 

(b) Monokline Form

 $a = 18,08; b = 13,75; c = 9,64 \text{ Å}; \beta = 97,5^{\circ}$ 

Raumgruppe: P2<sub>1</sub>

 $V = 2376 \text{ Å}^3$ ;  $D_{\text{ber}} = 1,28 \text{ g cm}^{-3}$  für Z = 4; Schmp. 345–346° Molekularsymmetrie: 1

Die Gitterkonstanten der orthorhombischen Form, die in Tabelle 1 stehen, wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus 32 Reflexen hoher Ordnung  $(2\theta > 46^{\circ})$  bestimmt, die auf einem Diffraktometer mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung vermessen worden waren. Ein Kristall, dessen Pyramidenflächen vom Kristallzentrum einen Abstand von 0,19-0,21 mm besassen, wurde auf einem computergesteuerten Siemens Diffraktometer nach Hoppe entlang b\* justiert. Die Erfassung der Intensitäten erfolgte nach der Differenzfilter-Methode (Zirkon- und Yttrium-Metallfilter) mit Mo K $\alpha$ -Strahlung. Die Schrittgeschwindigkeit betrug 0,24 sec pro 0,02° in 2 $\theta$ . Bis zu sin  $\theta/\lambda \le 0.66$ wurden die beiden symmetrieäquivalenten Sätze hkl und *hkl* mit jeweils 2938 I(hkl) vermessen und nach der Korrektur gemittelt. Von diesen Reflexen wurden 967 als nicht beobachtet angesehen. Zusätzlich erfassten wir auf die gleiche Weise im Bereich  $0.66 \le \sin \theta / \lambda \le$ 0,81 jeweils 353 beobachtete Reflexe. Weitere Einzelheiten des Messverfahrens und die Gewichtung der Intensitäten entnehme man einer früheren Arbeit (Irngartinger, Leiserowitz & Schmidt, 1970b). Die Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde vorgenommen. Bei der Absorptionskorrektur (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965) wurde der Absorptionsfaktor mit einem Gauss'schen Gitter, das 216 Punkte enthielt, berechnet. Extinktionseffekte versuchten wir durch Nachmessung der starken Reflexe mit einem kleinen Kristall ( $\frac{1}{27}$  des Volumens vom Hauptkristall) zu reduzieren.



Fig. 1. Torsionswinkel um die Bindungen des inneren Zwölfrings von (I).

# Strukturlösung und Verfeinerung

Die Kristallstruktur haben wir nach dem symbolischen Additionsverfahren (Karle & Karle, 1966) mit einem Programm von L. Leiserowitz, Rehovoth, gelöst. Zur Festlegung des Ursprungs erhielten folgende E(hkl)-Werte positives Vorzeichen: 485 (|E| = 3,84) +; 594 (|E| = 3,83) +; 8,7,10 (|E| = 3,45) +. Ausserdem teilten wir zu Beginn vier weiteren Reflexen Symbole zu: 685 (|E| = 3,60)a; 4,0,14 (|E| = 3,59)b; 776 (|E| =3,14)c; 583 (|E| = 3,02)d. Im Laufe des Verfahrens erwies sich ein weiteres Symbol als nötig: 16,7,1 (|E| =3,81)e. Auf diese Weise wurden 199 E(hkl)-Werte  $\geq$ 1,97 mit einem Vorzeichen bzw. einem Symbol versehen. Aus Querbeziehungen zwischen den Symbolen und Vorzeichen erlangte die Vorzeichenzuweisung a=b=c=e=+ und d=- die höchste Wahrscheinlichkeit. Auf der Basis dieser Zuordnung berechneten wir mit den E(hkl)-Werten eine Fourier-Synthese und konnten daraus eindeutig die Lage der Kohlenstoffatome entnehmen. Sämtliche Vorzeichen waren richtig bestimmt, wie ein Vergleich mit dem letzten Verbesserungszyklus ergab.

Eine Verfeinerung der Koordinaten dieses Modells mit 275 Reflexen niedriger Ordnung  $(\sin \theta/\lambda \le 0,3)$ senkte den *R*-Wert  $(R = \sum |kF_o - |F_c|| / \sum kF_o)$  nach einem Zyklus von R = 0,17 auf R = 0,09. Anschliessend wurden schrittweise der sin  $\theta/\lambda$ -Bereich erweitert und die Wasserstoffatome an geometrisch sinnvollen Stellen dazugefügt. In den letzten Zyklen wurden im

# Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren ( $\times 10$ )

Negative Fo gelten als nicht beobachtete Reflexe. Die mit einem Stern markierten Reflexe erhielten das Gewicht Null.

unnes serves munest kaivees teedes saustes pressere pressere verents statener, punets statener pressere bydeene 2425% Freest Fribe, 488kreb 332kreb saustes. Bestide statet 1884kres uterste Statet. 248-2518, Estatet Elveite 2518. dista dista buttere distan kastits. Bistin bester settet statet uterut. Statet. distatit. Estaten aiviet.
rierenus mereese erenus erenus erenus mereese urs met ur im our au a sour son or rent erent veret meret erent 1951meeks, ebühebbeen abbiezteen köberdin merebbeen etermeen bien den me ern ern den sibbien mentin ebetin hiter 1.546bebet vurreter enbedemet Luberdin sebidation breeksen men den ho da me vie de sein sibbie, dirth, bidsch S
errensente susserieten errensenten unsenter versereren erussereren errensereren sorrensett storerent moneren un 1992:sestuaten susserittenten asterstaten asterstate ditutation seddesterren Tablosikain schreitilen erintervie 1995:litedet 1995-bådetten åfabysetteret, kraktstat förskata, sedesterbeb. Skreficker stadbödet storierieten e
rrund erressensten andressenstaten andres Zefesessessig in erste soffer befesteren andressen andressen andress 20155. Brustöbteke, isabbritanet, daarbuist, sebrebiste, Talaforaten Vistaalsellenta, 369elbebus, 259elbebus, 2 3015524, Skredissebus, bisabbrita, destjustisku, lyikobstatööt, feridatistasek, vistaalseven 259elbebus, sistas
aus ausoiuus suurilt ill al ol al al allanuseis eriuusi suuras ausoiuus suurases Saaaralla ruura al 2421 siseiteid ühykseis seis il Ein ei üheressis dirhisi. Eisseken Sijiedite, derethress südtesten Frañfedeush re1952 2431 siseiteidite, eskitte is Ein ei eileiteit teasiseu teasiseu direttein üdestroide stiltederet. Eintestude, Jernia
astis steluaraanuu uuraatta sitaaanuu auraa auraa aastii Isaaraanuu kuraatti Taavaanuu Taavaanuu uuraataa auaa siddada eddarseisteksis kuristaattii Kistikatta kistikatika kististiinee Kaapistaka, kestukatti balatatika adaduda Kadda, durlututututututi tastikattieva, katiptikatiku, sidattikatti, sakattistiitekstik, sestukatti sitattikat
unde enversatsstrats versatsf. 1988-14. Ubblisteren in nursensatsf. Turnen and and and flatter frant mannen an 1485. Faststrasteristeris, fasstaf, 1888-14. Ubblistsstats 1888-1888 Ubblist, Ubblistsunder, ussunder in der Af 1485. Fitterstrasterist, 1486-14. Ubbliststatsf. Statistickulauke, Urblistsunder, Ustatistelit. 204-2012-2013 (172
ur ur ur ur ur ur vonne annand andennar andennar annennar annennar annennar staannend enveneed enveneeden sonen 19. e. e. e. e. staan sittige tettin naduutten sigdienna tidisistikk. «Topostate, achteinisti- Kerkafaldien eettistis 18. e. e. e. e. e. ekeel, dozan tidutu, ettististen sidtistist salastist tidistist. Europistik Kerkafaldien ashistist
aa auroonees setoorees aanoonees aanoonees aasoonees aanoonees aanoonees aanoonees aanoone aanoone aanoon aanoo Af sessioneidik kuisestuiduk kastinaaise, kuidaadooo aasestandia, dakdiska Neendadaka kabadaan addalaa dahada ku Af sessioneeduk absassiolada Seetoondika kaasoondoo kasiistasaa dahadaada addalaa badaada sadadaa aaddah aaddah a
urtus samuu unistu sustanuunuu uuruustustu setaanuunuu aanuu uuruustustu sesaaanuunu uuruunese sesaa sesaanuu Shisee Valese valese aikkanastad. Setaateebhu, yhketeedelee Sesseksephu addeerstele, esesekkeen uureteek Andre, sisses, sudee vuleteesteidet. Vestidebule, uurutusteleede, sesseksephu, addeerstele, sudeeleet
urreste anterrester serverendat fanskerene ververe verstanskerene men er serverene og and servere verver. Altrike ekskksstilde vanskiskisk serektisteretige astalsdeadtin, eskebadaste, besatesatstek. Speantinstate sladis saussere, easkasatistik besektative, dottavatist sindsdate, utvorationate, vanstinktister, teskandetist statate
ut ut und und von onrund vermat source anternast masseurd anternation fassourced vermanatt Tassourced ver s 2. d. ubs tes teastes eestes. Euclary Sebesches deschoff. Ebstandats bishestefen Eustersich bishebereit ist d. 2. de. seb die hechtis erdisch busche, souldels soulden soulden beleitet. Bestatister, Sadurabers, shichtefe, so
aar russusatta staarraar aaaraa aaraa karuur aaaaa karuu karuu aar aaaaaa aaraaaa aaxaaa aaxaaa aaraa aaraa aa 942, 991,982,9914, eddbebeersi Keexeberees, werute, meebeeke köhderdek bödaadaa abedee deedees edden sõra. Le 368, 991,982,494, eldbebeersi Keedee eldberees, sõddeseerida deuleda õldbeberka aasdala, überdee sõraa aaraa aa
vvvvasTTTTT Täsvvaa voosta TTTSvavovuun TuurvovaasTTTU TTTSvavovuuu nuvvavaatTTP TTTSvavovuun TTTVavasTTT TTTSv Esvasbireiks susetssas äidestyttästess Esuistastaskoin äidesessastastytä. Täättestuska siddisella SESEbeldikeen eäddise Esesekulkuuks äidelets kuonttäättesäälä, Berytkosteskelu kuhesestäkkesä ütättöteseluon Lattustätten Estevalain s

# HERMANN IRNGARTINGER

Tabelle 2 (Fort.)

statististesteden. Sterktistes. etskististes detstistester, statististeste, kelentistest, istertistest, istertistestest, istertistest, iste
aussiandes eraams oord oord oord aan oorda aanaa aanaa mad aasaalaa aanaala aalaanaa aanaa aanaa aanaa aanaa a sekdeeks siysees sin assa assa andes soskadees sistabees sistabase kendadiga eendadiga aalabada (segereda dista kisadista kisises saka sika si a ka da skaska kashadee sirabiya tateedaga, densalase kisisuadis aalabaa dasaa b
atte Tattererere einerande Efferende eineren einerentig anderen einerentat einerente einer einer eineren einer 1944 Syrikterete Einerzieren, entreteren 1950atatenen 1950ahist, erreteren bistantig, besteren an besten siguiten 1944 - Aldischlich Einstatere, entritiste Koneteren districtis bisculiter, debante, diner unter iberet. Einerene
taraarees ortoorenstad anaareesteen meetee adoeste taoaree taaraa anaaree oortooren eereestad antioereeste antio 1860krevein Afrikaristek kuubaabbeata Zaderbehek anbohek algebek algebeka daareestarkeen uurappeeksen 237auleh 1880krevein Ifandebeten aleokuutatatata <b>bideat</b> ehti etaden viileeks Addeatatata bistooree, kaistiineekse Tiile
ereers offererrende streered a servered arrende andererrend satererer offererrende andererrende offererrendes s addake Stabbyte abstrater stabberet årsbesart årbdebiltet arfangesaden stersekal debutetig. Stabbehelse bi bebadt stabbyte trybbester starsbirg abkgevaldet abstratast fryktigdet fryktigdet bevaktet abbatetigt stratiget
Jaarreenen meeraaraa Aareenen ereenensi meeraami meeraa ereenen meeraalii meesi oo o 19430000435, sebuiktiin seesesese, sesesesiin sesesesiin sikeere, seekaalaan 1505, 5000, 5000, 2000, 2000, 20 2010000135, keheiktiin siideene seeseses seekkais silkeen keheen vikti 5000, 2000, 7000, 5000, 2000, 2000, 2000
aff. Harrin mener meterstatung Arren erren in alta ander seere meter san ander Harrin merraan an an ander seere 1986 Savaraanaanaa Suastaas askata. Arren audaaragiddin goegskobda, Ardaasaaa arren arren arren ander afgasseere 1996 disekstataa Audaaadee seeren arken ardaara arkeda bidaa kare didkaraa arren arkedaa disekseeren arten arga
erest versundt severenten ersenent severene Texerenen ersenen versen Geresenen erverenen ein ersenen och sever Sebst derdecke. Sperektikter stabilation atheristation utstanstik. Nurhölderen eeltiktiket isteration dertease suddet arbitikte ättidetione stillter dask-ktabit alsektikatike etaskikart intiktiket arbitungen kilitätikte it
runnen an anderen erunnen Toreren erunnen erunnen erunne erun an erun an erun er erun er erunnen erunnen erunne andesteben absessär abseletes ocetekkine atekkike äkisese kikiese ochrest. Hilbere 20 mer an INNereseen sistaat arbistosen iksenkoit ackanees keskistonen silelleta aarkista laalkis letteris er kois en kor er ävenaktor oleidaa 16
Terreren erneren Turreren Turreren ernerende Terre verst bereeren verrerette Turreren Turreren Turreren Turrere sebookelk Süsskestek Strosteksik Stebbooffe, sterne erne, entrestade, sässklykte, krietester kunterette berkerbu skattiteste ässästestek kunstitetiv äterkkeite kinoti sinoti seseboekki istiderenet unintenti kintesten kunkett
rini ole a el el el el un united diminista uni un una diminista uniterna diminista uniterna diminista diministr Minista el el el el el Minista diminista estrutura estrutura suscieta presentazio individua estrutura, diminista Affetta el en el francia diminista encluata encluata presenta estandenteta all'archer all'archer dividanteren
aros aras reserves servere serveres serveres dariveres arosana arosana servere server "erreres servera arosana 1946. 1946. Arosandas abbreatos 1943419. 2019.04% Jakidos arbatata arbatata, allatsen allatsen arosana arosana 1944. Aras abratata elisatdas elistadas elistadas elistadas elistadas beladas elaberte ladicutas frektas darbat
of of af and anound and a manager and and a soon and an and an and an analyzed a second and and an and an and A as so shoot sized should sectivities and the National Eviticity addition alteriated and should be altered a a As as so should should be addee the start and the start of a start and started by starting a start start start s
ursee erves vools surreen varreen erveur andere varre van erveur van erveur van erveur ur of of af af af af af Bedest sinft bran statuer starter giverin. Fritten frittel vatet statet statet deter de er er er er er er er e Bedest statet statet inskulten ditte battentig frucht starte bladen skrike kiedig bedig der is er er er er er e
reve revers erver veres even ver et al a a del velle enver veren veren veren, franker verene branker branker b Biter saiter stidt stats find an 1. 4. 7. 71 state die 1. 7251. Biter Biter Bridden seidet jardeben debiet bes Bart desets stidte stidte die oor se ee er alt die 1. Jarie drecht deste Statig sidding biedere beschiet sti
ου μα τι το να το

Voll-Matrix-Verfahren die Koordinaten aller Atome, die anisotropen Temperaturparameter der Kohlenstoffatome und die isotropen der Wasserstoffatome unter Einschluss sämtlicher 3291 vermessenen Reflexe bis zu einem endgültigen *R*-Wert von 0,055 (ohne die nicht beobachteten Reflexe) bzw. 0,059 (einschliesslich der nicht beobachteten Reflexe) verfeinert. In diesem Stadium lagen die Verschiebungen der Parameterim Mittel unter 10% ihrer Standardabweichungen.

Von den 967 nicht beobachteten Reflexen wurden 200 Reflexe, für die  $|F_c| \ge kF_o$  galt, zur Verfeinerung herangezogen. Fünfzehn starke Reflexe mit  $kF_o - |F_c| \le$ -5 erhielten das Gewicht Null. Die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren stehen in Tabelle 2. Zu ihrer Berechnung wurden die Atomformfaktoren der Kohlenstoffatome von Berghuis, Haanappel, Potters, Loopstra, MacGillavry & Veenendaal (1955) und die der Wasserstoffatome aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) verwendet. Die Rechnungen wurden auf der IBM 360/44 im Rechenzentrum der Universität Heidelberg durchgeführt.

# **Ergebnisse und Diskussion**

Die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter von (I) stehen zusammen mit ihren Standardabweichungen  $\sigma$  in Tabelle 3. Die experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel einschliesslich ihrer  $\sigma$ -Werte finden sich in Tabelle 4. Die gemittelten Standardabweichungen für die C-C-Bindungslängen und ihrer C-C-C-Winkel betragen 0,002 Å bzw. 0,1°. Bei einer Mittelung dieser Messwerte nach der SymmeTabelle 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter ( $\times 10^4 \text{ Å}^2$ )

Der Ausdruck für den Temperaturfaktor hat die Form  $T = \exp \left[-2\pi^2 (u_{11}a^{*2}h^2 + u_{22}b^{*2}k^2 + u_{33}c^{*2}l^2 + 2u_{12}a^*b^*hk + 2u_{23}b^*c^*kl + 2u_{13}a^*c^*hl\right]$ .

		/b	-10						
	x/a	$y_l b$	Z/C	<i>u</i> <sub>11</sub>	$u_{22}$	<i>u</i> <sub>33</sub>	$u_{12}$	$u_{23}$	<i>u</i> <sub>13</sub>
A1	0,14268 (8)	0,32752 (12)	0,33700 (9)	309 (6)	414 (8)	424 (7)	-8 (6)	13 (6)	-15 (6)
<b>B</b> 1	0,22732(10)	0,36825 (15)	0,37130 (10)	401 (8)	623 (10)	595 (10)	- 100 (8)	127 (8)	-92 (7)
C1	0,26830 (11)	0,31640(16)	0,44414 (11)	421 (9)	823 (12)	607 (10)	-103 (8)	114 (9)	-157 (8)
D1	0,22484 (11)	0,22118 (15)	0,48609 (10)	526 (10)	715 (11)	438 (8)	-8(8)	70 (8)	-118 (7)
<i>E</i> 1	0,14211 (10)	0,17894 (13)	0,45396 (9)	511 (9)	503 (9)	350 (7)	- 40 (7)	31 (7)	-12(7)
F1	0,09908 (8)	0,22762 (11)	0,37950 (8)	343 (7)	392 (7)	321 (6)	4 (6)	-23(6)	22 (5)
A2	0,08394 (8)	0,34905 (13)	0,17847 (9)	234 (6)	512 (9)	477 (8)	-1(6)	182 (7)	20 (6)
<i>B</i> 2	0,06981 (10)	0,42630 (17)	0,10606 (12)	372 (8)	761 (13)	649 (11)	- 70 (8)	359 (10)	-70(8)
C2	0,08094 (12)	0,55199 (19)	0,11266 (16)	535 (11)	834 (15)	1198 (18)	-212 (9)	672 (14)	- 304 (11)
D2	0,10482 (12)	0,60240 (18)	0,19184 (18)	558 (11)	528 (12)	1557 (22)	- 178 (9)	466 (13)	-410(13)
E2	0,11972 (10)	0,52858 (14)	0,26395 (14)	438 (8)	446 (10)	1023 (15)	- 107 (7)	158 (10)	-225 (8)
F2	0,11185 (8)	0,39978 (12)	0,25847 (9)	249 (6)	421 (8)	582 (9)	- 42 (6)	133 (7)	- 49 (6)
A3	-0,01211(9)	0,16072 (12)	0,14481 (7)	424 (7)	417 (8)	255 (6)	89 (6)	9 (6)	41 (5)
B3	-0,01572(12)	0,03160 (13)	0,13905 (9)	717 (11)	440 (9)	350 (7)	104 (8)	- 67 (7)	-28(8)
<i>C</i> 3	0,06158 (15)	-0,04064 (16)	0,15028 (10)	1010 (15)	519 (11)	431 (9)	300 (10)	- 96 (8)	- 86 (9)
D 3	0,14508 (14)	0,01319 (18)	0,16873 (11)	796 (13)	786 (13)	417 (9)	484 (11)	- 60 (9)	-9(9)
E3	0,15003 (10)	0,13895 (16)	0,17795 (9)	437 (9)	768 (12)	342 (7)	230 (9)	30 (8)	45 (7)
F3	0,07249 (9)	0,21433 (12)	0,16692 (8)	361 (7)	534 (9)	256 (6)	98 (7)	65 (6)	61 (5)

# Tabelle 3 (Fort.)

Die Wasserstoffatome werden mit den entsprechenden Kleinbuchstaben der Kohlenstoffatome bezeichnet, an die sie gebunden sind.

	x/a	y/b	z/c	$\bar{U}^2$
<i>b</i> 1	0,2600 (11)	0,4385 (14)	0,3414 (10)	361 (47)
<i>c</i> 1	0,3298 (12)	0,3465 (14)	0,4669 (10)	433 (48)
<i>d</i> 1	0,2528 (9)	0,1833 (12)	0,5389 (10)	279 (42)
e1	0,1122 (10)	0,1122 (12)	0,4842(9)	218 (40)
b2	0,0528 (11)	0,3848 (14)	0,0500 (11)	354 (49)
c2	0,0721 (12)	0,6042 (16)	0,0593 (13)	585 (57)
d2	0,1103 (12)	0,6922 (16)	0,1999 (12)	535 (57)
е2	0,1365 (12)	0,5648 (14)	0,3221 (11)	364 (49)
<i>b</i> 3	-0.0773(11)	-0,0078(13)	0,1287 (11)	311 (45)
c3	0,0534 (11)	-0,1297(14)	0,1450 (10)	384 (49)
d3	0,1983 (12)	-0,0374(15)	0,1748 (11)	464 (51)
e3	0,2081 (10)	0,1796 (12)	0,1925 (9)	253 (43)



# Tabelle 4. Experimentell bestimmte Bindungslängen und -winkel von (1) zusammen mit ihren Standardabweichungen

Zum Vergleich sind die Mittelwerte von (II) angegeben.

Bindungslängen



Fig. 2. Einige gemittelte intramolekulare Abstände (Å) eingetragen in die Abbildung des Moleküls mit Blick senkrecht auf die Ringebene Ph2.

e	e			Mittelwerte
	Ph 1	Ph2	Ph3	von (II)
AB	1,411 (2)	1,405 (2)	1,405 (2)	1.395
ĒF	1,404 (2)	1,405 (2)	1,404 (2)	1,010
BC	1,384 (2)	1,377 (3)	1.382 (3)	1.381
DE	1,379 (2)	1,381 (3)	1,374 (3)	, -
CD	1,372 (2)	1,375 (3)	1,378 (3)	1,374
AF	1,415 (2)	1,403 (2)	1,404 (2)	1,399
$AF^{\dagger}$	1,504 (2)	1,482 (2)	1,506 (2)	1,498
Bb	1,01 (2)	1,00 (2)	1,01 (2)	
Cc	1,01 (2)	1,00 (2)	0,98 (2)	0,99
Dd	0,99 (1)	0,99 (2)	0,95 (2)	
Ee	0,96 (1)	1,00 (2)	0,98 (1)	
Bindungs	winkel			
BAF	117,5 (1)	119,8 (1)	117,5 (1)	118,7
AFE	117,5 (1)	117,8 (1)	119,5 (1)	,
ABC	123,3 (1)	121,1(2)	121,8 (2)	121,7
DEF	123,7(1)	121,1(2)	121,6 (2)	
BCD	119,0 (1)	119,3 (2)	120,2 (2)	119,6
CDE	119,1 (1)	120,9 (2)	119,2 (2)	
BAF+	113,3 (1)	118,6 (1)	115,7 (1)	118,2
EFA +	113,2 (1)	116,5 (1)	118,0 (1)	
FAF+	129,3 (1)	121,6(1)	126,7 (1)	123,0
AFA +	129,3 (1)	125,4 (1)	122,4 (1)	
A Bb	118,7 (9)	116,4 (9)	117,9 (8)	118,9
FEe	118,1 (8)	117,5 (9)	117,3 (8)	
CBb	118,0 (9)	122,5 (9)	120,3 (8)	119,4
DEe	118,3 (8)	121,4 (9)	121,1 (8)	
BCc	121,7 (9)	119,0 (10)	116,9 (9)	119,9
EDd	120,7 (8)	117,5 (11)	121,3 (10)	
DCc	119,3 (9)	121,7 (10)	122,9 (9)	120,5
CDd	120,2 (8)	121,6 (11)	119,5 (10)	

# Molekülkonformation

Auf das freie Molekül (I) kann man die Symmetrie 222  $(D_2)$  anwenden. Im Kristall bleibt nur die Symmetrie 2  $(C_2)$  erhalten. Die kristallographische zweizählige Achse parallel **b** verläuft in (I) parallel Ring Ph2 und Ph3. Eine Reduktion der Symmetrie beobachteten wir auch in (II) und (III), und zwar von  $\overline{3}m$  $(D_{3d})$  auf  $\overline{1}$   $(C_i)$ . Im Gegensatz zum centrosymmetrischen, kronenförmigen (II) ist (I) ein schraubenförmiges chirales Molekül. Fasst man (I) als Hexabenzocyclododecen auf, so bildet der Zwölfring (sämtliche Atome A, F) eine in sich geschlossene, achterförmige Schleife, deren Geometrie sich beschreiben lässt an Hand der Torsionswinkel um die Bindungen im Zwölf-



Fig. 3. Gemittelte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) einschliesslich der Abweichungen vom Mittelwert.  $\varphi$  bezeichnet die Diederwinkel der Benzolringebenen. ring, die in Fig. 1 abgebildet sind. Bemerkenswert sind die Torsionswinkel von  $6,9^{\circ}$  um die aromatischen Bindungen A2-F2 und A3-F3. Da in Fig. 1 die Rechtsschraube gezeichnet ist, tragen die Torsionswinkel positives Vorzeichen. Um die Abweichungen von der Symmetrie 222  $(D_2)$  in (I) quantitativ zu erfassen, führten wir eine entsprechende Symmetrisierung durch. Die drei zweizähligen Achsen verlaufen entlang der *LMN*-Achsen des Koordinatensystems durch alle *A* und *F* (Tabelle 5), das um *N* bis zum Ausgleich der *M*-Koordinaten gedreht wurde. Die Differenzen zwischen den gemessenen und symme-

# Tabelle 6. Unterschiede in den LMN-Atomkoordinaten (Å) des beobachteten und symmetrisierten (I)

Ausgegangen wurde von einem LMN-Achsensystem, das durch Drehung des Koordinatensystems in Tabelle 5 um  $-1,112^{\circ}$  entlang N (bis zum Ausgleich der M-Koordinaten) entstand.

	$\Delta l_a = -\Delta l_b$	$\Delta m_a = \Delta m_b$	$\Delta n_a = \Delta n_a$
b			
F1	-0,004	-0.022	0.025
<i>E</i> 1	-0,010	- 0,064	0,068
D1	-0,006	-0,107	0,120
<i>e</i> 1	-0,021	-0,075	0,049
<i>d</i> 1	-0,023	-0,140	0,162
	$\Delta l_a = \Delta l_b$	$\Delta m_a = -\Delta m_b$	$\Delta n_a = \Delta n_b$
F3	-0,004	0,006	-0.020
E3	-0,012	0,007	-0,030
D3	-0,030	0,013	-0,030
<i>C</i> 3	- 0,039	0,012	-0,011
<i>B</i> 3	-0,033	0,008	-0,003
A3	-0,012	0,004	-0,005
e3	-0,007	-0,006	-0,026
d 3	-0,013	-0,003	-0,039
<i>c</i> 3	-0,039	0,017	-0,015
<i>b</i> 3	-0,051	-0,008	0,015

Tabelle 5. Atomkoordinaten (Å) von (I) in einem LMN-Achsensystem, das auf alle Atome A und F bezogen ist

а А1

**B**1

C1

*b*1

сl

A2 B2 C2

D2

E2 F2 b2

c2

d2

e2

Der Schwerpunkt und die kovarianten Komponenten des LMN-Systems werden angegeben.

	Schwerpunl	kt			$x_1$		x <sub>2</sub>		<i>x</i> <sub>3</sub>
	x = 0,0		L	— J	10,70577	-0,0	1	- 10,	37478
	y = 0,27984		Μ		-9,86911	0,0	1	11,	25432
	z = 0,25		Ν		- 0,0	-10,8	5327	0,0	)
Ring		1	1	т	n		1	т	п
Phl	A	-2,430	-0,4	429	-0,518				
	В	- 3,692	-0,8	878	- 0,960	b	-3,73	-1,54	-1,72
	С	-4,887	-0,4	463	-0,397	с	- 5,78	-0,81	-0,72
	D	-4,856	0,4	438	0,637	d	- 5,70	-0,76	1,05
	E	-3,638	0,8	893	1,095	е	- 3,63	1,53	1,82
	F	-2,404	0,4	48 <b>0</b>	0,567				
Ph2	A	-0,157	-1,6	533	-0,751				
	В	0,746	-2,3	309	-1,590	b	1,51	- 2,77	-1,14
	С	0,558	- 2,3	345	-2,954	С	1,21	- 2,86	-3,52
	D	-0,519	-1,6	589	- 3,501	d	-0,66	-1,65	- 4,48
	E	-1,426	-1,0	025	-2,700	е	- 2,21	-0,54	- 3,09
	F	-1,285	-1,0	009	-1,302				
Ph3	A	1,221	-1,0	064	1,293				
	В	1,319	- 1,0	094	2,964	b	2,09	-0,60	3,12
	С	0,375	-1,7	730	3,478	с	0,52	-1,71	4,45
	D	-0,710	-2,3	346	2,894	d	-1,34	- 2,80	3,44
	Ε	-0,859	-2,2	292	1,529	е	- 1,63	-2,70	1,09
	F	0,086	-1,6	650	0,711				

trisierten *LMN*-Koordinaten, die in Tabelle 6 stehen, geben den Grad der Abweichung von der Symmetrie 222  $(D_2)$  an. Sie liegen etwa in der gleichen Grössenordnung wie bei (II) und (III).

Die Benzolringe Ph2, Ph2' und Ph3, Ph3', die im unverzerrten Dreidingmodell parallel aufeinander liegen, nehmen in (I) einen gegenseitigen Abstand ein, bei dem sich die Deformationskräfte (Winkelverzerrungen, Bindungslängendehnungen) und die abstossenden Kräfte zwischen den π-Elektronen der aromatischen Ringe die Waage halten. Der interplanare Abstand nimmt vom Inneren des Moleküls nach aussen hin zu (Fig. 2). Die Abstände zwischen den Atomen  $A2 \cdots F2'$  und  $A3 \cdots F3'$  betragen 3,060 und 3,069 Å, während an der Peripherie  $D2 \cdots D2'$ und C3...C3' 3,534 bzw. 3,540 Å voneinander entfernt sind (Tabelle 7). Die Ebenen Ph2. Ph2' und Ph3. Ph3' sind gegeneinander um einen Winkel von 9.8 und 8,7° geneigt. Durch die Aufspreizung werden die Ringe Ph2, Ph2' und Ph3, Ph3' entlang der Diagonalen C2-F2 bzw. A3-D3 etwa um die Dimension eines halben Benzolringes gegeneinander verschoben (siehe Fig. 2). Dadurch wird für die Atome der sich gegenüberliegenden Ringe eine Stellung auf Lücke erreicht.

# Tabelle 7. Einige kurze intramolekulareKontakte (Å) in (I)

N # 144 - 1-----

Abstände z	wischen P	h2Ph2' und Pl	h3-Ph3′	(Abweichung v. Mittelw.)
$\begin{array}{c} A2 \cdots A2' \\ A2 \cdots F2' \\ B2 \cdots F2' \\ F2 \cdots F2' \\ C2 \cdots E2' \\ E2 \cdots E2' \\ D2 \cdots E2' \\ D2 \cdots D2' \\ B2 \cdots E2' \end{array}$	3,282 3,060 3,373 3,268 3,488 3,513 3,434 3,534 3,534 3,579	$\begin{array}{c} F3 \cdots F3' \\ A3 \cdots F3' \\ A3 \cdots E3' \\ B3 \cdots D3' \\ B3 \cdots D3' \\ B3 \cdots B3' \\ B3 \cdots C3' \\ C3 \cdots C3' \\ E3 \cdots B3' \end{array}$	3.305 3,069 3,384 3,239 3,499 3,427 3,385 3,540 3,610	3,294 (12) 3,065 (5) 3,379 (6) 3,254 (15) 3,494 (6) 3,470 (43) 3,410 (25) 3,537 (3) 3,595 (16)
1···3-Abstä	nde			
$\begin{array}{c} A3' \cdots A1 \\ F3' \cdots F1 \\ A2 \cdots A3 \\ A3' \cdots E1 \\ B3' \cdots F1 \\ A2 \cdots E3 \end{array}$	2,640 2,601 2,530 2,431 2,466 2,475	$F1 \cdots F2$ $A1 \cdots A2$ $F2 \cdots F3$ $B1 \cdots F2$ $A1 \cdots E2$ $B2 \cdots F3$	2,638 2,583 2,519 2,434 2,475 2,482	2,639 (1) 2,592 (9) 2,525 (6) 2,433 (2) 2,471 (5) 2,479 (4)
1···4-Abstä	nde			
$\begin{array}{c} A1 \cdots F3 \\ A1 \cdots F3' \\ F2 \cdots E3 \\ B1 \cdots E2 \\ F2 \cdots A3' \end{array}$	3,055 3,366 3,137 2,860 3,321	$F1\cdots A2'$ $F1\cdots A2$ $B2\cdots A3$ $E1\cdots B3'$	3,103 3,355 3,175 2,823	3,079 (24) 3,361 (6) 3,156 (19) 2,842 (19)
Weitere C··	·C- und H	[····H-Abständ	e	
$F1 \cdots F3$	3,280	$A1 \cdots A2'$	3.316	3,298 (18)

61 63	3,280	$A1 \cdots AL$	3,310	3,298 (18)
$F1 \cdots E3$	3,316	$A1 \cdots B2'$	3,388	3,352 (36)
$F1 \cdots B2'$	3,278	$A1 \cdots E3$	3,182	3,230 (48)
F2 · · · F3'	3,544	$A2 \cdots A3'$	3,548	3,546 (2)
$A2 \cdots F3'$	3,595			
e1····b3′	2,22	b1 • • • e2	2,28	2,25 (3)

Der Unterschied der  $1 \cdots 4$ -Kontakte  $F1 \cdots A2$ .  $A1 \cdots F3'$  (im Mittel 3,36 Å; siehe Tabelle 7) innerhalb des Zwölfringes zu den äusseren Abständen  $B1 \cdots E2$ ,  $E1 \cdots B3'$  (2,84 Å) weist darauf hin, dass die Biphenylachsen Ph1-Ph2 und Ph1-Ph3' nach aussen gebogen sind. Tatsächlich bilden die Diagonalen D1-A1 und C2-F2 sowie C1'-F1' und D3-A3Winkel von 198,3 bzw. 198,5° miteinander. Die Achse Ph2-Ph3 (D2-A2/C3-F3), die nur um 3° aus der linearen Anordnung abweicht, wird praktisch nicht verbogen, da an ihr die Torsionskräfte in entgegengesetzter Richtung angreifen und zu einer Verdrehung gegenüber der Achse Ph2'-Ph3' führen: (A2-F3)-(A2'-F3') 18,9° (siehe Fig. 3). Die beiden seitlichen Ringebenen Ph1 und Ph1' stehen fast senkrecht zueinander (81,2°) im Gegensatz zur parallelen Anordnung im unverzerrten Modell.

Die Verdrillung des Zwölfrings wirkt sich auch geringfügig auf die Planarität der ankondensierten Benzolringe aus. Sie sind, wie aus Tabelle 8 hervorgeht, twistförming deformiert. Die Ringatome B, C, D, E haben von der jeweiligen Ebene durch die Atome A, F und den dazugehörigen Mittelpunkt eines Benzolkernes eine durchschnittliche Abweichung von 0,03 Å. Der unterschiedlichen Wirkung der deformierenden Kräfte entsprechend weichen die Substituenten A1 und F1' der Ringe Ph2 und Ph3 stärker (0,15 Å) von der jeweiligen Ebene ab als F3 und A2 (0,02 Å).

Tabelle 8. Abweichungen (Å) von den Ebenen, die jeweils durch A, F und den Schwerpunkt eines Benzolringes gelegt wurden

	Ph1		Ph2	I	Ph3
<i>B</i> 1	0,016	<i>B</i> 2	0,031	E3	0,026
Cl	0,016	C2	0,032	D3	0,034
D1	-0,010	D2	-0,020	<i>C</i> 3	-0,017
E1	-0,022	E2	-0,043	<i>B</i> 3	-0,042
F2	-0,018	F3	0,025	A2	-0,013
A3'	0,059	A!	0,170	F1'	0,133

Die chiralen Moleküle (I) kristallisieren in der untersuchten Raumgruppe *Pbcn* als racemisches Gemisch. In der zweiten, nicht zentrischen Modifikation *P2*<sub>1</sub> tritt eine spontane Racematspaltung durch Kristallisation auf. Die Untersuchung der Lösungen von Einkristallindividuen ergaben Drehwerte bis zu  $[\alpha]_{365}^{26} = +11^{\circ}$  bzw.  $-11^{\circ}$  (Wittig & Rümpler, 1971).

#### Bindungslängen und -winkel

Eine Mittelung der Bindungslängen und -winkel (Tabelle 4), die über die Symmetrie 222  $(D_2)$  hinausgeht und die sechs Benzolringhälften als gleichwertig betrachtet, ist nur für die Bindungslängen AB und EF, BC und DE sowie CD statthaft. Die sich aus diesem Verfahren ergebenden Streuwerte s  $(\overline{AB}, \overline{EF})=0,002$ ,  $s=(\overline{BC}, \overline{DE})=0,003$ , s  $(\overline{CD})=0,002$  Å entsprechen

901

ihren  $\sigma$ -Werten. Innerhalb des Zwölfrings jedoch übersteigen s ( $\overline{AF}$ )=0,005 und s ( $\overline{AF}^+$ )\*=0,011 Å die dazugehörigen  $\sigma$ -Werte.

Die aromatischen Bindungslängen der drei Benzolringe, die von  $\overline{AB}$ ,  $\overline{EF}$  1,406 Å über  $\overline{BC}$ ,  $\overline{DE}$  1,380 Å nach  $\overline{CD}$  1,375 Å abnehmen, stimmen in Grösse und Gang mit den Längen vergleichbarer o-substituierter Benzolringe überein (Irngartinger, Leiserowitz & Schmidt, 1970b; Vergleich mit (II) siehe Tabelle 4). A2-F2 und A3-F3 sind mit einer Länge von 1,403 Å kürzer als A1-F1 mit 1,415 Å trotz ihrer grösseren Torsionswinkel von jeweils 6,9° im Vergleich zu 3,8° für letztere Bindung. Dieser Unterschied lässt sich auf einen grösseren Einfluss der sterischen Spannung an A1-F1 zurückführen, die auch in der Aufspreizung der dazugehörigen Winkel F1-A1-F2 und A1-F1-A3' auf 129,3° sichtbar wird. Die entsprechenden Winkel an Ring Ph2 bzw. Ph3 betragen 126,1 und 122,0°. Die Aufweitung sämtlicher Winkel innerhalb des Zwölfringes hat eine Komprimierung der komplementären Winkel zur Folge (siehe Fig. 3).

Aus semiempirischen Energieberechnungen (Casalone, Mariani, Mugnoli & Simonetta, 1968) lässt sich zeigen, dass für die  $sp^2$ - $sp^2$ -Einfachbindung in Biphe-

\* F<sup>+</sup> bezeichnet des Atom F des benachbarten Benzolrings.

nylderivaten bei einem bestimmten Diederwinkel  $\varphi$ (für Biphenyl  $\varphi = 35^{\circ}$ ) zwischen den Ringebenen sich die Abstossungs- und Konjugationsenergie die Waage halten und daher ein Bindungslängenminimum zu erwarten ist. Experimentell findet man z.B. in Biphenyl (Robertson, 1961) 1,494 Å,  $\varphi = 0^{\circ}$ ; (III) 1,487 Å,  $\varphi = 32,6^{\circ}$ ; in Biphenyl im gasförmigen Zustand (Bastiansen & Trætteberg, 1962) 1,489 Å,  $\varphi = 42^{\circ}$ ; (II) 1,498 Å,  $\varphi = 77,4^{\circ}$ . In Verbindung (I) aber ist A2-F3 mit einer Länge von 1,482 Å signifikant kürzer als A1-F2 und A3-F1' mit durchschnittlich 1,505 Å, obwohl die Ebene Ph2 gegen Ph3 um 63,9° und Ph1 gegen Ph2 sowie Ph1 gegen Ph3' nur um 47,8° bzw. 44,1° verdreht sind. Die Dehnung der seitlichen Biphenylbindung ist daher auf die sterische Spannung zurückzuführen, die sich im zentralen Bereich nicht in dieser Weise auswirkt.

# Packung der Moleküle im Kristall

Die Packungsdiagramme entlang [010] zeigt Fig. 4. Eine der drei möglichen zweizähligen Achsen der Symmetrie 222  $(D_2)$ , die für das freie Molekül zutrifft, ist im Kristall erhalten geblieben und liegt auf der Dyade parallel [010]. Die beiden dazu senkrechten zweizähligen Achsen, die man sich in das Molekül gelegt denken kann, verlaufen ziemlich genau zwischen den beiden Achsen [100] und [001]. N aus Tabelle 5

![](_page_7_Figure_9.jpeg)

Fig. 4. Packungsanordnung der Moleküle von (I) betrachtet entlang [010].

verläuft parallel **b**, **M** bildet mit **a** und **c** einen Winkel von -47,3 bzw.  $42,7^{\circ}$ , während **L** jeweils die komplementären Winkel einnimmt. Der Schwerpunkt des Moleküls liegt nahe  $0\frac{11}{44}$  (x=0,0; y=0,27984; z= 0,25).

In der untersuchten Raumgruppe *Pbcn* stehen die chiralen Moleküle innerhalb der vorliegenden Enantiomerenpaare über Symmetriezentren und Gleit-

# Tabelle 9. Intermolekulare Abstände (Å)

Als Grenzradien wurden für C 1,85 und für H 1,30 Å festgesetzt. Die Symbole in Klammern bezeichnen die Lage äquivalenter Atome der Nachbarmoleküle nach folgenden Definitionen:

Koordi	naten äquiv	/alenter	
	Lagen		Symbol
x	У	Z	A
-x	-y	-z	Ă
-x	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2} + z$	В
+x	$\frac{1}{2} + y$	$\frac{1}{2}-z$	$ar{B}$
-x	$\frac{1}{2} + y$	Z	С
-x	y	$\frac{1}{2} - z$	D
x	-v	$\frac{1}{3} + z$	Đ

 $A_{pqr}$  bezeichnet die Koordinaten p + x/a, q + y/b, r + z/c. Die Kontakte gehen jeweils von (I) in Position  $A_{000}$  aus.

$C3\cdots d2(A_{0\overline{1}0})$	3,08
$D3 \cdots b1(C_{0\overline{1}0})$	3,09
$B2 \cdots d1(B_{00\overline{1}})$	3,02
$C3\cdots e1(\bar{D}_{001})$	2,76
$B1 \cdots b3(\bar{B}_{000})$	3,15
$b1 \cdots b3(\overline{B}_{000})$	2,48
$c1 \cdots b3(\overline{B}_{000})$	2,54
$D2 \cdots E3(C_{000})$	3,60
$D2 \cdots e3(C_{000})$	2,85
$E2\cdots d3(C_{000})$	3,07
$F2\cdots d3(C_{000})$	3,12
$E1\cdots C3(\bar{D}_{000})$	3,56
$D2 \cdots c3(A_{010})$	3,09
$d2 \cdot \cdot \cdot c3(A_{010})$	2,26
$b2 \cdots c2(\bar{A}_{010})$	2,47
$D1 \cdots c2(\overline{D}_{010})$	3,13
$E1\cdots c2(\bar{D}_{010})$	3,03

spiegelebenen in Beziehung. Die relativ geringe Anzahl von nahen Kontakten (Tabelle 9) zu Nachbarmolekülen lässt sich auf die ellipsoidartige Form des Moleküls zurückführen. Nach aussen ist (I) derart durch seine Wasserstoffatome abgeschirmt, dass kaum kurze intermolekulare  $C \cdots C$ -Abstände existieren.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor H. A. Staab, der es mir ermöglichte, diese Arbeit durchzuführen. Herrn Professor G. Wittig und Herrn Dr. K. D. Rümpler gebührt mein Dank für die Substanzproben. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bad Godesberg und der Stiftung Volkswagenwerk, Hannover danke ich sehr für ihre Unterstützung. Herrn H. Rodewald danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der Messungen und für das Zeichnen der Abbildungen.

## Literatur

- BASTIANSEN, O. & TRÆTTEBERG, M. (1962). Tetrahedron, 17, 147–154.
- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* 8, 478–483.
- Casalone, G., Mariani, C., Mugnoli, A. & Simonetta, M. (1968). *Mol. Phys.* **15**, 339–348.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). Acta Cryst. 18, 1035–1038.
- International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- IRNGARTINGER, H. (1972). Israel J. Chem. 10, 635-647.
- IRNGARTINGER, H., LEISEROWITZ, L. & SCHMIDT, G. M. J. (1970a). Chem. Ber. 103, 1132-1156.
- IRNGARTINGER, H., LEISEROWITZ, L. & SCHMIDT, G. M. J. (1970b). Chem. Ber. 103, 1119–1131.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). Acta Cryst. 21, 849-859.
- ROBERTSON, G. B. (1961). Nature, Lond. 191, 593-594.
- STAAB, H. A. & WÜNSCHE, C. (1968). Chem. Ber. 101, 887-899.
- WITTIG, G. & RÜMPLER, K. D. (1971). Liebigs Ann. 751, 1-16.