

Kristall- und Molekularstruktur von 5-cis-15-cis-Tetrabenzo-[a,c,g,i]cyclododecen

Hermann Irngartinger

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

Eingegangen am 26. April 1973

Die Kristallstruktur der Titelverbindung wurde mit direkten Methoden gelöst ($R = 4.4\%$). Die beiden *cis*-Doppelbindungen verlaufen parallel zueinander in einem Abstand von 3.396 Å. Die Ebenen ihrer π -Orbitale haben eine Höhendifferenz von 1.325 Å und unterscheiden sich dadurch von der idealen Ausgangsgeometrie für eine intramolekulare $[\pi_{2s} + \pi_{2s}]$ -Cycloadditionsreaktion. Auf Grund intramolekularer, nichtbindender Atomabstände, unterstützt von intermolekularen Kontakten, erhält der kronenförmige Zwölfring eine gestreckte Gestalt. Die Winkel an der *cis*-Doppelbindung sind dadurch auf 131.2° aufgeweitet. Das Molekül hat im Kristall die Symmetrie 1 (C_1), weicht aber nur geringfügig von der Symmetrie 2/m (C_{2h}) ab.

The Crystal and Molecular Structures of 5-cis-15-cis-Tetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecene

The crystal structure of the title compound has been solved by direct methods ($R = 0.044$). The two *cis*-double bonds have parallel orientation at a distance of 3.396 Å. The arrangement of the double bonds differs from an ideal geometry for a $[\pi_{2s} + \pi_{2s}]$ -cycloaddition reaction, because the two parallel planes of their π -orbitals have a distance of 1.325 Å. The crown-like twelve-membered ring is stretched parallel to the double bonds because of nonbonded intra- and intermolecular contacts. Therefore the angle of the *cis*-double bond is enlarged to 131.2°. The molecule has symmetry 1 (C_1) in the crystal and it has only small deviations from symmetry 2/m (C_{2h}).

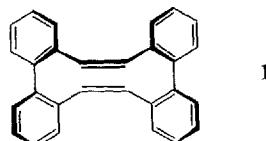
Im Rahmen unserer Untersuchungen über Zwölfringsysteme und deren intramolekulare Wechselwirkungen¹⁾ führten wir die Röntgenstrukturanalyse des 5-cis-15-cis-Tetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecens (1) durch. Wittig und Mitarbeiter synthetisierten die Verbindung 1 und schlugen eine *cis-cis*-Struktur vor^{2a)}. Da in neueren Untersuchungen weitere Isomere von 1 gefunden wurden^{2b,3)}, sollte die Isomeriezuordnung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse eindeutig gesichert werden. Die Strukturen des *cis-trans*¹⁾ und des *trans-trans*-Isomeren⁴⁾ konnten ebenfalls mit dieser Methode bestimmt werden.

¹⁾ H. Irngartinger, Chem. Ber. 105, 2068 (1972).

²⁾ 2a) G. Wittig, G. Koenig und K. Clauff, Liebigs Ann. Chem. 593, 127 (1955). — 2b) G. Wittig und G. Skipka, ebenda 1973, 59.

³⁾ 3a) E. D. Bergmann, Bull. Soc. Chim. France 1965, 2681. — 3b) R. H. Mitchell und F. Sondheimer, Tetrahedron Lett. 1968, 2873, Fußnote 6). — 3c) H. A. Staab, E. Wehinger und W. Thorwart, Chem. Ber. 105, 2290 (1972). — 3d) K. Grohmann, P. D. Howes, R. H. Mitchell, A. Monahan und F. Sondheimer, J. Org. Chem. 38, 808 (1973). — 3e) I. Agranal, M. A. Kraus, E. D. Bergmann, P. J. Roberts und O. Kennard, Tetrahedron Lett. 1973, 1265.

⁴⁾ H. Irngartinger, Chem. Ber. 106, 2796 (1973), nachstehend.



Ergebnisse

Die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter einschließlich ihrer geschätzten Standardabweichungen σ stehen in Tab. 1 und Tab. 2. Die experimentell

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^5$) und thermische Parameter ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) für die Kohlenstoffatome zusammen mit ihren Standardabweichungen.

Atom	x/a	y/b	z/c	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{12}	u_{23}	u_{13}
A1	33435(14)	76773(15)	6688(6)	428(6)	299(6)	427(6)	40(5)	-3(5)	72(5)
B1	27413(17)	62741(19)	14008(9)	524(8)	460(8)	562(8)	39(6)	-54(6)	176(6)
C1	37382(19)	69796(20)	21516(9)	711(10)	537(9)	470(8)	87(7)	-97(6)	176(7)
D1	53503(18)	91135(20)	21691(9)	643(9)	490(8)	421(7)	50(6)	-65(6)	6(6)
E1	59741(16)	85280(17)	14497(8)	471(7)	405(7)	444(7)	40(6)	-21(5)	19(5)
F1	50025(14)	77925(15)	6922(8)	415(6)	275(6)	399(6)	47(5)	24(5)	44(5)
G1	56196(14)	73461(15)	-1224(8)	405(6)	337(6)	354(6)	-6(5)	31(5)	37(5)
A2	22220(13)	69658(17)	-1341(8)	339(5)	405(7)	416(6)	15(5)	11(5)	32(5)
B2	11355(15)	81582(20)	-6451(9)	450(7)	450(8)	582(8)	79(6)	68(6)	99(6)
C2	634(16)	75383(22)	-13863(9)	424(7)	548(10)	560(9)	150(7)	137(7)	41(6)
D2	620(15)	57166(23)	-16222(9)	386(7)	735(10)	481(8)	65(6)	-30(7)	-13(6)
E2	11239(14)	45122(20)	-11167(9)	362(6)	514(8)	488(7)	16(6)	-57(6)	34(5)
F2	22182(12)	50983(16)	-36399(7)	311(6)	405(6)	377(6)	9(5)	1(5)	90(4)
G2	32409(13)	38103(16)	2464(8)	394(6)	365(6)	350(6)	-28(5)	-8(5)	67(5)

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$) für die Wasserstoffatome zusammen mit ihren Standardabweichungen.

Atom	x/a	y/b	z/c	u^2
b1	1563(19)	8165(20)	1391(9)	33(4)
c1	3280(17)	9381(21)	2656(10)	36(4)
d1	6076(18)	9658(21)	2701(10)	34(4)
e1	7136(17)	8681(19)	1437(9)	23(4)
g1	5022(15)	7957(17)	-668(8)	13(3)
b2	1171(16)	9441(22)	-459(9)	28(4)
c2	-696(18)	8378(23)	-1723(9)	35(4)
d2	-692(17)	5238(20)	-2130(10)	31(4)
e2	1077(16)	3144(21)	-1269(9)	26(4)
g2	3079(14)	3900(17)	869(8)	14(3)

ermittelten Bindungslängen und -winkel und ihre σ -Werte sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Standardabweichungen der C-C-Bindungslängen und -winkel betragen im Mittel 0.002 Å bzw. 0.1°. Mittelt man die Bindungslängen und -winkel nach der Symmetrie $2/m$ (C_{2h}), so stimmen die Unterschiede zwischen Einzel- und Mittelwerten, die sich auf 0.001 Å bzw. 0.17° belaufen, gut mit den Standardabweichungen überein.

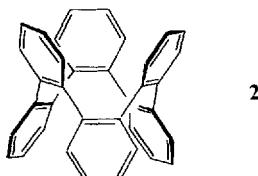
Tab. 3. Experimentell bestimmte Bindungslängen (Å) und -winkel (°). In Klammern stehen die Standardabweichungen σ .

Bindungslängen			Mittelwerte (Abweich.)	
A1-B1	1.391(2)	A2-B2	1.392(2)	1.391(1)
E1-F1	1.391(1)	E2-F2	1.391(2)	1.391(0)
B1-C1	1.385(2)	B2-C2	1.383(2)	1.384(1)
D1-B1	1.381(2)	D2-E2	1.383(2)	1.382(1)
C1-D1	1.372(2)	C2-D2	1.376(2)	1.374(1)
A1-F1	1.409(1)	A2-F2	1.410(2)	1.409(0)
F1-G1	1.481(2)	F2-G2	1.485(2)	1.483(2)
A1-A2	1.492(2)			
G1-G2'	1.328(2)			
B1-b1	1.00(2)	B2-b2	0.98(2)	
C1-c1	0.98(2)	C2-c2	0.96(1)	
D1-d1	1.00(1)	D2-d2	0.97(1)	0.99(2)
E1-e1	1.00(1)	E2-e2	1.02(2)	
G1-g1	0.99(1)	G2-g2	0.99(1)	
Bindungswinkel			Mittelwerte (Abw.)	
A1-B1-C1	121.4(1)	A2-B2-C2	120.9(1)	121.1(2)
D1-E1-F1	121.5(1)	D2-E2-F2	121.4(1)	121.5(1)
B1-C1-D1	119.3(1)	B2-C2-D2	119.8(1)	119.5(2)
C1-D1-E1	120.3(1)	C2-D2-E2	120.1(1)	120.2(1)
B1-A1-F1	119.3(1)	B2-A2-F2	119.6(1)	119.4(1)
A1-F1-E1	118.2(1)	A2-F2-E2	118.3(1)	118.2(1)
A2-A1-F1	121.1(1)	A1-A2-F2	121.1(1)	121.1(0)
A1-F1-G1	119.1(1)	A2-F2-G2	118.6(1)	118.8(3)
A2-A1-B1	119.6(1)	A1-A2-B2	119.4(1)	119.5(1)
E1-F1-G1	122.2(1)	E2-F2-G2	122.7(1)	122.5(2)
F1-G1-G2'	130.8(1)	F2-G2-G1'	131.7(1)	131.2(5)
A1-B1-b1	119.4(8)	A2-B2-b2	117.2(7)	118.3(11)
F1-E1-e1	117.0(8)	F2-E2-e2	118.4(7)	117.7(7)
C1-B1-b1	119.3(8)	C2-B2-b2	122.0(7)	120.6(13)
D1-E1-e1	121.3(8)	D2-E2-e2	120.1(7)	120.7(6)
B1-C1-c1	119.5(8)	B2-C2-c2	119.7(9)	119.5(1)
E1-D1-d1	119.8(10)	B2-D2-d2	118.3(9)	119.0(8)
C1-D1-d1	119.9(10)	C2-D2-d2	121.6(9)	120.5(9)
D1-C1-c1	121.2(8)	D2-C2-c2	120.5(9)	120.9(4)
F1-G1-g1	113.6(8)	F2-G2-g2	113.1(7)	113.3(2)
G2'-G1-g1	115.7(8)	G1'-G2-g2	115.1(7)	115.4(3)

Molekülkonformation

Auf Grund der Raumgruppe $P2_1/c$ und der Anzahl der Moleküle $z = 2$ in der Elementarzelle (siehe Tab. 8) ergab sich für das gesuchte Molekül im Kristall die Symmetrie $\bar{1}$ (C_i), die unter den verschiedenen Isomeriemöglichkeiten nur auf $\bar{1}$ zutreffen konnte. Dem freien Molekül kommt die Symmetrie $2/m$ (C_{2h}) zu. Die

Abweichungen hiervon, die im Kristall durch Packungseffekte hervorgerufen werden, betragen für die C-Atome im Durchschnitt 0.01 Å. Der innere Zwölfring hat eine kronenförmige Konformation, wie wir sie auch im zentrosymmetrischen Hexa-*o*-phenylen **2** gefunden haben⁵⁾, das als Hexabenzo-cyclododecen aufgefaßt werden kann.



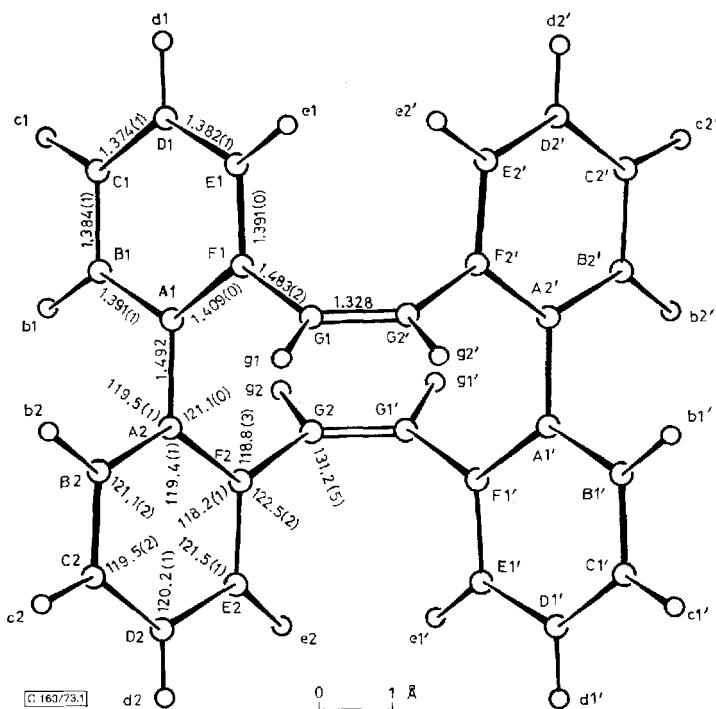
Der Zwölfring von **1** weicht allerdings erheblich von der idealen Symmetrie $\bar{3}m$ (D_{3d}) ab. Verantwortlich dafür sind die unterschiedlichen Bindungslängen zwischen den aromatischen und olefinischen sp^2 -Kohlenstoffatomen und die Deformationen, die durch intra- und intermolekulare Kontakte hervorgerufen werden. Das Zusammenwirken der abstoßenden $1\cdots 4$ -, $1\cdots 6$ - und $1\cdots 8$ -Kontakte ($F1\cdots F2'$) 3.281, $E1\cdots E2'$ 3.434 und $e1\cdots e2'$ 2.08 Å; siehe auch Tab. 4) parallel zur olefinischen Doppelbindung führt zu einer Dehnung des Zwölfrings in dieser Richtung (siehe Abb. 1). Die im gleichen Sinne wirkenden Packungseffekte werden weiter unten besprochen. Die Bindungswinkel FGG' sind auf 131.2° (Tab. 3) aufgeweitet. Die transannularen Abstände der aromatischen Bindungen innerhalb des Zwölfrings

Tab. 4 Einige intramolekulare Kontakte (Å).

A1...F2	2.526	A2...F1	2.527
A1...B2	2.490	A2...B1	2.491
A1...G1	2.492	A2...G2	2.489
E1...G1	2.516	E2...G2	2.524
A1...G2	2.892	A2...G1	2.904
F1...F2	3.256	B1...B2	3.158
G1...G2	3.396	G1...G1'	3.625
E1...E2'	3.434	e1...e2'	2.08
F1...F1'	4.593	F2...F2'	4.652
A1...A1'	5.451	A2...A2'	5.480
A1...F1'	4.839	A2...F2'	4.884
G1...E2'	3.323	G2...E1'	3.283
A1...g2	2.788	A2...g1	2.766

5) H. Irngartinger, Isr. J. Chem. **10**, 635 (1972).

6) A1' bezeichnet das aus A1 über das Symmetriezentrum erzeugte Atom des gleichen Moleküls, A+ das Atom A des äquivalenten Nachbarbenzolringes innerhalb der unabhängigen Molekühlhälfte von **1** (siehe Abb. 1).

Abb. 1. Gemittelte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^{\circ}$).

In Klammern stehen die Abweichungen vom Mittelwert ($\times 10^3$ für die Bindungslängen und $\times 10$ für die Bindungswinkel)

$A1 \cdots F1'$ und $A2 \cdots F2'$ betragen 4.839 und 4.884 \AA (Tab. 4), während sich die gegenüberliegenden olefinischen Doppelbindungen auf Grund der Streckung auf einen Abstand $G1 \cdots G2$ von 3.396 \AA nähern im Vergleich zu 4.4 \AA im unverzerrten Molekülmodell. Die entsprechenden Abstände im Zwölfring von 2 haben einen Mittelwert von 4.46 \AA . Die Deformation des Zwölfrings wird weiterhin verdeutlicht durch die Unterschiede der im Vorzeichen alternierenden Torsionswinkel um die sp^2-sp^2 -Einfachbindungen, die für AFGG^+ einen Wert von -125.6° und für $F1\text{A1A2F2}$ einen Wert von 70.0° haben (Tab. 5; 2: 107°). Während die Phenylringe selbst innerhalb 0.003 \AA planar sind, weichen die Substituenten G und A^+ um 0.155 und 0.032 \AA (Tab. 6) nach der gleichen Seite von ihren Phenylringebenen ab. Folglich sind die aromatischen Ringe, bedingt durch die intramolekularen Kontakte, nach außen hin

Tab. 5. Torsionswinkel ($^{\circ}$) innerhalb des Zwölfrings von 1.

$G2'$	$G1$	$F1$	$A1$	-127.0	$G1$	$F1$	$A1$	$A2$	5.2
$F1$	$A1$	$A2$	$F2$	70.0	$A1$	$A2$	$F2$	$G2$	6.0
$A2$	$F2$	$G2$	$G1'$	-124.2	$F2$	$G2$	$G1'$	$F1'$	-2.0

aufgeklappt, wie wir es auch in **2** beobachtet haben. Daraus ergibt sich eine Verbiegung der Biphenylachse auf 176.2°, berechnet für den Winkel zwischen A1-D1 und A2-D2. Die Wasserstoffatome e zeigen auf Grund gegenseitiger Abstoßung ($e_1 \cdots e_2' = 2.08 \text{ \AA}$) eine Abweichung von 0.06 Å von ihren Phenylringebenen im Vergleich zu 0.02 Å für die übrigen H-Atome.

Die beiden Doppelbindungen befinden sich bei einem transannularen Abstand von 3.396 Å und paralleler Orientierung in günstiger Ausgangsposition für eine intramolekulare, photochemisch induzierte [$\pi_{2s} + \pi_{2s}$]-Cycloadditionsreaktion⁷⁾. Allerdings bedingt die Höhendifferenz von 1.325 Å zwischen den Ebenen der π -Orbitale eine Abweichung aus der Idealgeometrie. Bisher konnte nach der Bestrahlung von **1** in Lösung nur Phenanthren als Reaktionsprodukt isoliert werden⁸⁾. Möglicherweise entstand es durch Zerfall des zu erwartenden, gespannten Cyclobutans, welches die beiden Biphenylgruppen in *trans*-Stellung gebunden hat oder durch eine mehrstufige transannulare Reaktion der Doppelbindungen, die zum Zerfall des Moleküls führt.

Bindungslängen und -winkel

Die Bindungslängen der *ortho*-substituierten Benzolkerne nehmen, wie bereits mehrfach festgestellt⁹⁾, vom Ort der Substitution zur Gegenseite hin ab (Tab. 3; Abb. 1). Die $sp^2 - sp^2$ -Einfachbindung A1 A2 mit einer Länge von 1.492 Å ist im Vergleich zu **2** (1.498 Å) geringfügig kürzer gemäß dem kleineren Winkel φ von 68.7° zwischen den Benzolringebenen gegenüber $\varphi = 77^\circ$ in **2**. Dabei ist allerdings zu beachten, daß in **2** der Winkel φ , wenn er wie in **1** innerhalb des Zwölfrings gemessen wird, den komplementären Wert von 103° besitzt. Als Folge der Streckung des Moleküls betragen die auf die gleiche Weise bestimmten Winkel φ zwischen den Phenylringebenen I und II mit der Doppelbindungsebene 122.1° bzw. 124.9°. Die Bindungslänge FG von 1.483 Å zwischen diesen beiden Ebenen steht in guter Übereinstimmung mit der entsprechenden Länge an der *cis*-Doppelbindung mit vergleichbarem φ im *cis-trans*-Isomeren von **1** (1.483 Å, $\varphi = 126.7^\circ$)¹⁾. Unterschiede in der sterischen Spannung dürften für die kürzere Doppelbindung G1 G2' von 1.328 Å gegenüber der *cis*-Doppelbindung im *cis-trans*-Isomeren (1.341 Å) verantwortlich sein.

Abgesehen von der Aufweitung der Winkel FGG+ 131.2° und EFG 122.5° und der dadurch bedingten Komprimierung der Komplementärwinkel liegen die übrigen Winkelwerte bei 120°.

Im Vergleich zu den UV-Absorptionen von Biphenyl ($\lambda = 251 \text{ nm}; \varphi = 23^\circ$ ¹⁰⁾ und *cis*-Stilben (283 nm; $\varphi = 28^\circ$ ¹¹⁾) ist das UV-Maximum von **1** ($\lambda = 239 \text{ nm}$)²⁾ in Cyclohexan wegen der vergleichsweise höheren Diederwinkel hypsochrom verschoben. Da durch den größeren Winkel $\bar{\varphi} = 56.5^\circ$ zwischen den Ebenen des Benzolrings und der Doppelbindung das olefinische Proton g stärker über die benachbarte

⁷⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

⁸⁾ G. Wittig und G. Skipka, persönl. Mitteil.

⁹⁾ Siehe Zitat ¹⁾ und die vorangehenden Arbeiten.

¹⁰⁾ H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 1340 (1959).

¹¹⁾ H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 379 (1960).

Tab. 6 Abweichungen (\AA) der Substituenten von den jeweiligen Benzolringebenen durch A bis F. (A^+ kennzeichnet das Atom A des Nachbarrings).

	Ring		
	I	II	Mittel
G	0.143	0.167	0.155
A^+	0.044	0.020	0.032
B^+	0.170	0.111	0.140
$G-A^+$	0.099	0.147	0.123
e	0.06	0.06	0.06

Benzolringebene gehoben wird als in *cis*-Stilben ($\varphi = 28^\circ$), dürfte dies eine der Ursachen für die Verschiebung des $^1\text{H-NMR}$ -Signals einer Lösung von 1 ($\tau = 4.06^{2)}$ nach höherem Feld gegenüber dem Wert ($\tau = 3.45^{12})$ von *cis*-Stilben sein. In die gleiche Richtung wirken die anisotropen Einflüsse der gegenüberliegenden Benzolringe, zu denen die Protonen g nahe Kontakte haben ($g_1 \cdots A_2$ 2.766; $g_2 \cdots A_1$ 2.788 \AA ; Tab. 4).

Packung der Moleküle im Kristall

Die Packungsanordnung in der Projektion entlang [010] zeigt Abb. 2. Der einzige kurze intermolekulare C \cdots C-Kontakt und die kürzesten C \cdots H-Kontakte führen von G1 bzw. g1 zu Atomen des Nachbarmoleküls A_{010} (siehe Tab. 7) entlang [010].

Tab. 7 Intermolekulare Abstände (\AA).

Als Grenzradien wurden für C 1.85 und für H 1.30 \AA festgelegt.

$A_{000} \xrightarrow{*} A_{010}$			$A_{000} \overline{A}_{100}$			$A_{000} B_{00\bar{T}}$		
F1	G1	3.67	C2	g2	3.12	G2	d2	3.13
F1	g1	3.10	D2	g2	3.13			
E1	g1	2.89	E2	b1	2.98			$\overline{B}_{01\bar{T}}$
D1	g1	3.11	b1	e2	2.42			
						E2	c1	2.99
			\overline{B}_{100}			$\overline{B}_{1\bar{T}0}$		
D1	g2	3.04	B1	d1	3.05			$\overline{A}_{\bar{T}10}$
d1	g2	2.23	G2	d1	3.14	B1	c2	3.10
						\overline{A}_{010}		
						B2	e1	3.11

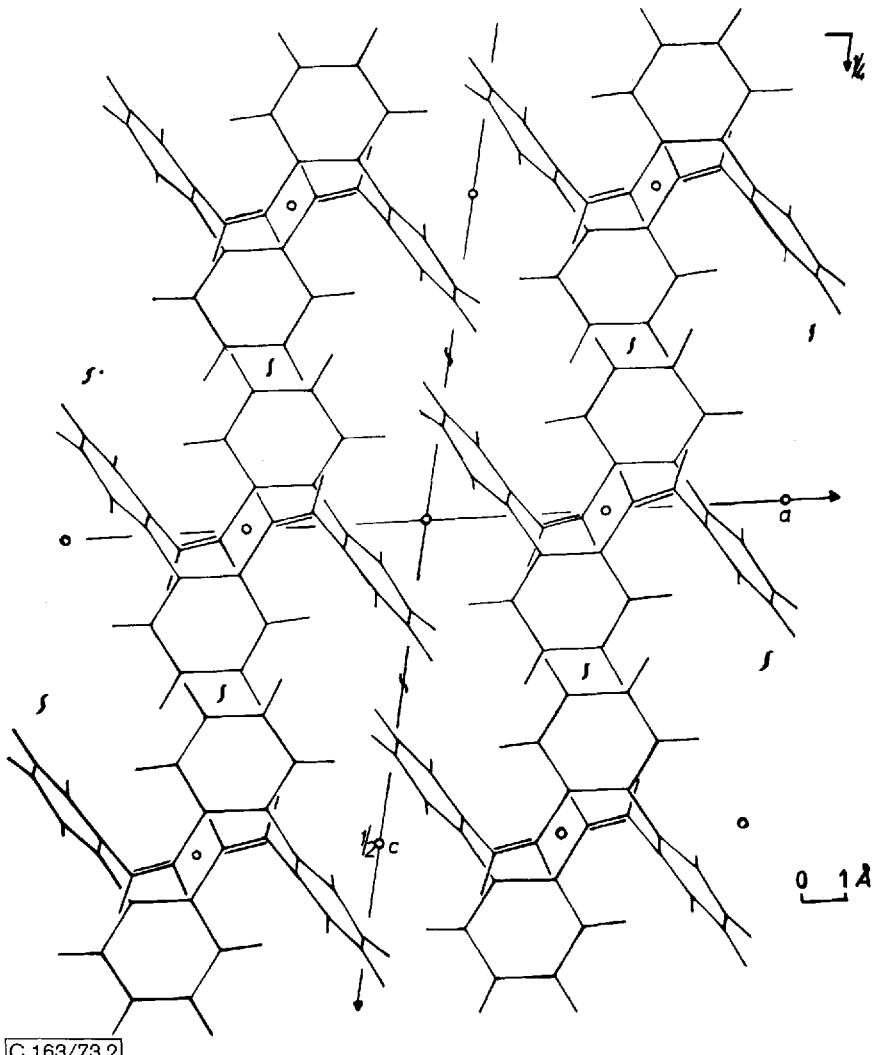
¹²⁾ N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, N.M.R. Spectra Catalog, Nr. 305, Varian assoc., Palo Alto, California 1962.

Tab. 7 (Fortsetzung)

Koordinaten äquivalenter Lagen	Symbol
\underline{x}	A
$1-\underline{x}$	\overline{A}
$-\underline{x}$	B
\underline{x}	\overline{B}

$$\begin{array}{ccc} \underline{x} & \underline{y} & \underline{z} \\ 1-\underline{x} & 1-\underline{y} & -\underline{z} \\ -\underline{x} & 0.5+\underline{y} & 0.5-\underline{z} \\ \underline{x} & 0.5-\underline{y} & 0.5+\underline{z} \end{array}$$

* A_{per} bezeichnet die Koordinaten $\underline{p+x/a}, \underline{q+y/b}, \underline{r+z/c}$



C 163/73.2

Abb. 2. Packungsanordnung der Moleküle von 1 in der Projektion entlang b

Diese und die Kontakte zu anderen Molekülen (besonders A₁₀₀ und B₁₀₀) üben auf den Zwölfring in der Hauptsache senkrecht zur olefinischen Doppelbindung einen Druck aus, wodurch die Auswirkungen der intramolekularen Kontakte unterstützt werden, die eine parallel der Doppelbindungen gestreckte Form des Zwölfrings hervorrufen. Als Folge dieser Kontakte zur Doppelbindung ist auch der Winkel AFG (118.8°) kleiner als 120° im Gegensatz zur Aufweitung der übrigen Winkel innerhalb dieses Zwölfrings und aller anderen Zwölfringsysteme dieser Untersuchungsreihe⁹⁾.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. *H. A. Staab*, der es mir ermöglichte, diese Arbeit durchzuführen. Herrn Prof. *G. Wittig* und Herrn Dr. *G. Skipka* gebührt mein Dank für die Substanzproben. Herrn *H. Rodewald* danke ich für die Hilfe bei der Ausführung der Messungen und Fräulein *G. Cornaz* für das Zeichnen des Packungsdiagramms. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Stiftung Volkswagenwerk, Hannover, danke ich sehr für ihre Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Kristalle wurden als farblose Prismen vom Schmp. 306–306.5°C aus Essigester gezüchtet. Die Gitterkonstanten (Tab. 8) ergaben sich nach der Methode der kleinsten Quadrate aus 35 Reflexen hoher Ordnung ($2\Theta > 46^\circ$), die auf einem Diffraktometer mit MoK α -Strahlung vermessen worden waren.

Tab. 8. Kristallographische Konstanten

$C_{28}H_{20}$; Mol.-Masse 356.5; Schmp. 306–306.5°C

$$\begin{array}{ll} a = 8.519 \text{ \AA} & \sigma(a) = 0.001 \text{ \AA} \\ b = 7.299 \text{ \AA} & \sigma(b) = 0.002 \text{ \AA} \\ c = 15.293 \text{ \AA} & \sigma(c) = 0.002 \text{ \AA} \\ \beta = 101.43^\circ & \sigma(\beta) = 0.01^\circ \end{array}$$

Auslösungen: $h0l$ für l ungerade, $0kl$ für k ungerade

Raumgruppe: $P2_1/c$

$V = 932.0 \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber.}} = 1.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für $z = 2$; $F(000) = 376$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.78 \text{ cm}^{-1}$.

Die Intensitäten erfaßten wir mit einem entlang b^* justierten Kristall der Größe $0.45 \times 0.38 \times 0.36 \text{ mm}^3$ auf einem Siemens-Diffraktometer (nach *Hoppe*) mit MoK α -Strahlung nach dem Differenzfilterverfahren (Zirkon- und Yttrium-Metallfilter). Das Diffraktometer wurde on-line von einem Siemens Rechner 305 gesteuert. Bis zu einem Bereich von $\sin \Theta/\lambda \leq 0.662$ wurde ein unabhängiger Satz von Reflexen mit einer Schrittgeschwindigkeit von 0.24 s/0.02° in 2Θ vermessen. Weitere Einzelheiten entnehme man einer früheren Arbeit¹³⁾. Von den 2269 Reflexen wurden 488 als nicht beobachtet angeschen. Auf Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die Struktur von **1** haben wir in direktem Verfahren nach der „multisolution symbolic addition“-Methode¹⁴⁾ mit Hilfe des Programms LSAM von *Germain*, *Main* und *Woolfson*¹⁵⁾ gelöst. Folgende Vorzeichen und Symbolzuweisungen wurden innerhalb eines Satzes von 170 $E(hkl) \geq 1.9$ automatisch getroffen: 0 7 7 ($E = 3.34$) +; 1 6 4 ($E = 3.19$) +; 6 1 4 ($E = 3.10$) -; -6 0 8 ($E = 3.08$) a ; 5 5 2 ($E = 2.95$) b ; 5 0 6 ($E = 3.08$) c . Aus einer Fourier-Synthese an Hand der E -Werte mit den Vorzeichen des Satzes, der von den vier erzeugten die höchsten Wahrscheinlichkeitskriterien besaß ($a=b=-$; $c=+$), konnte die Lage der C-Atome eindeutig entnommen werden.

¹³⁾ H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **103**, 1119 (1970).

¹⁴⁾ G. Germain und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. B **24**, 91 (1968).

¹⁵⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. A **27**, 368 (1971).

Eine Verfeinerung der Koordinaten dieses Modells senkte den R -Wert ($R = \Sigma |kF_o - |F_c|| / \Sigma kF_o$) in drei Kleinste-Quadrat-Zyklen für 494 Reflexe niedriger Ordnung ($\sin\Theta/\lambda = 0.4$) von $R = 0.34$ auf $R = 0.12$. In weiteren Verfeinerungszyklen wurden der $\sin\Theta/\lambda$ -Bereich schrittweise erweitert und die Wasserstoffatome an geometrisch sinnvollen Stellen hinzugefügt. Der letzte Verbesserungszyklus im Vollmatrixverfahren mit anisotropen Temperaturparametern für die C-Atome und isotropen für die H-Atome ergab unter Einschluß aller Reflexe einen endgültigen Zuverlässigkeitswert von $R = 0.044$ (ohne nicht beobachtete Reflexe) bzw. $R = 0.047$ (einschließlich nicht beobachteter Reflexe). In diesem Stadium lagen die Verschiebungen der Parameter unter 2% ihrer Standardabweichungen. 135 $F(hkl)$ der 488 nicht beobachteten Reflexe, für die $|F_c| \geq kF_o$ galt, wurden in den letzten Zyklus miteinbezogen. Fünf der stärksten Reflexe (002, 104, 204, 202, 112) erhielten das Gewicht Null, da bei ihnen $kF_o - |F_c| < -4.0$ war. 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.

[163/73]