

Kristall- und Molekularstruktur von 5-*trans*-15-*trans*-Tetra-*benzo*[*a,c,g,i*]cyclododecen

Hermann Irngartinger

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

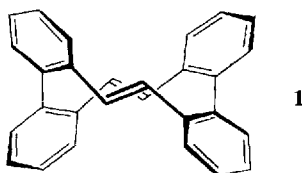
Eingegangen am 26. April 1973

Die Struktur der Titelverbindung wurde nach der Symbolischen Additions-Methode gelöst und bis zu einem *R*-Faktor von 0.05 verfeinert. Im Kristall wird die Molekularsymmetrie 2 (C_2) eingenommen mit nur geringen Abweichungen von 222 (D_2). Zwei unabhängige Moleküle liegen mit unterschiedlichen molekularen Achsen auf einem kristallographischen zweizähligen Symmetrieelement. Die beiden olefinischen Doppelbindungen sind innerhalb des Moleküls unter einem Winkel von 33.5° gekreuzt angeordnet und zeigen zwischen ihren Mittelpunkten einen Abstand von 2.964 Å. Bedingt durch die transannularen Kontakte sind die Winkel innerhalb des Zwölfrings aufgeweitet. Die Diederwinkel der Benzolringebenen betragen in den Biphenyleinheiten 54° und in den Stilbengruppierungen 99° . Die Benzolringebene bildet mit der Doppelbindungsebene einen Winkel von 49° .

The Crystal and Molecular Structures of 5-*trans*-15-*trans*-Tetrabenz[o,*a,c,g,i*]cyclododecene

The structure of the title compound has been solved by the symbolic addition method and has been refined to $R = 0.05$. The molecular symmetry in the crystal is 2 (C_2) and has only small deviations from 222 (D_2). Different molecular axes of two independent molecules coincide with a crystallographic twofold symmetry element. Within the molecule both olefinic double bonds are crossed by an angle of 33.5° and their centers are separated by 2.964 Å. Because of transannular contacts the angles are enlarged within the twelve membered ring. The dihedral angle between the planes of the benzene rings is 54° within the biphenyl group and 99° within the stilbene group. The corresponding angle between these planes and the plane of the double bond is 49° .

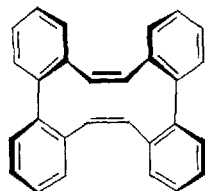
Innerhalb eines Programms^{1,2)} zur Strukturaufklärung von carbocyclischen Zwölfringen und zur Ermittlung der transannularen Wechselwirkungen innerhalb dieser Systeme haben wir die Röntgenstrukturanalyse von 5-*trans*-15-*trans*-Tetrabenz[o,*a,c,g,i*]cyclododecen (**1**) durchgeführt. Im Anschluß an die Bestimmung der



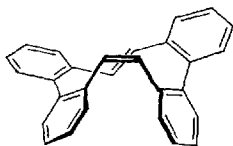
¹⁾ H. Irngartinger, Chem. Ber. **106**, 2786 (1973), vorstehend.

²⁾ Zitat¹⁾ und die vorausgehenden Arbeiten.

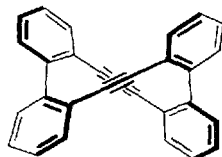
Molekularstruktur des *cis-cis*-Isomeren 2¹⁾ und des *cis-trans*-Isomeren 3³⁾ berichtet diese Arbeit über ein weiteres Glied in der Kette der Isomeriemöglichkeiten dieser Substanzklasse.



2



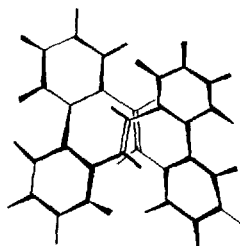
3



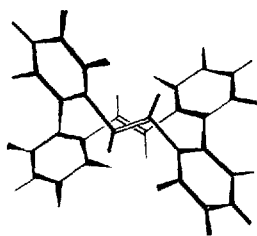
4

Im Hinblick auf die Bedeutung der Ausgangsgeometrie von Reaktionspartnern bei synchronen Cycloadditions-Reaktionen⁴⁾ sollte die gegenseitige Orientierung der beiden Doppelbindungen bestimmt werden, die intramolekular in einer bestimmten Stellung zueinander fixiert sind. Wittig und Mitarbeiter, die 1 synthetisierten^{5, 6)}, fanden, daß die Doppelbindungen transannular miteinander reagieren.

Obwohl an Hand der IR-Absorptionen von 1 im Bereich von 950 cm⁻¹ eine *trans-trans*-Struktur angenommen werden konnte⁵⁾, war die Entscheidung, ob von dem Molekül die Konformation A oder B eingenommen wird, erst mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse möglich⁷⁾. Die Auswirkungen der transannularen Kontakte der Doppelbindungen auf die Molekularstruktur von 1 sollen verglichen werden mit den Deformationen, die das Molekülgerüst von 9,10,19,20-Tetradehydrotetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (4)⁸⁾ durch die entsprechenden Wechselwirkungen der Dreifachbindungen erfährt.



A



B

³⁾ H. Irngartinger, Chem. Ber. **105**, 2068 (1972).

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

⁵⁾ G. Wittig und G. Skipka, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 59; siehe auch Dissertation G. Skipka, Univ. Heidelberg 1971.

⁶⁾ Vgl. auch ^{6a)} H. A. Staab, E. Wehinger und W. Thorwart, Chem. Ber. **105**, 2290 (1972). — ^{6b)} K. Grohmann, P. D. Howes, R. H. Mitchell, A. Monahan und F. Sondheimer, J. Org. Chem. **38**, 808 (1973). — ^{6c)} I. Agranat, M. A. Kraus, E. D. Bergmann, P. J. Roberts und O. Kennard, Tetrahedron Lett. **1973**, 1265.

⁷⁾ G. Wittig und G. Skipka, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 59, Fußnote²⁹⁾. Nach Abschluß unserer Arbeiten erschien unter Bezug auf diese Fußnote eine vorläufige Mitteilung über die Röntgenstrukturanalyse von 1: I. Agranat, M. A. Kraus, E. D. Bergmann, P. J. Roberts und O. Kennard, Tetrahedron Lett. **1973**, 1265.

⁸⁾ H. Irngartinger, Chem. Ber. **106**, 761 (1973).

Ergebnisse

Die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter stehen zusammen mit ihren geschätzten Standardabweichungen σ in Tab. 1 und Tab. 2. Die Bindungslängen und -winkel einschließlich ihrer σ -Werte sind in Tab. 3 verzeichnet. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel für die Kohlenstoffatome betragen im Durchschnitt 0.003 Å bzw. 0.2°. Die Streuwerte s^9 der nach Symmetrie 222(D_2) äquivalenten Bindungslängen und -winkel liegen bei 0.004 Å bzw. 0.2° und übersteigen in keinem Fall 2 σ . Die gemittelten Bindungslängen und -winkel und ihre Streuwerte sind in Abb. 1 eingetragen.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^3$) und thermische Parameter ($\times 10^4$ Å²) für die Kohlenstoffatome zusammen mit ihren Standardabweichungen.

Atom	x/s	y/b	z/c	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{12}	u_{23}	u_{13}
A1	32841(10)	56141(10)	21134(13)	418(10)	353(10)	400(11)	1(9)	19(8)	35(9)
B1	26412(12)	50948(11)	20796(15)	463(12)	459(12)	486(13)	-30(10)	25(10)	92(10)
C1	25241(13)	44773(12)	14013(16)	511(13)	458(12)	607(15)	-129(11)	5(11)	64(11)
D1	30532(12)	43693(12)	7443(16)	608(14)	422(12)	551(14)	-91(11)	-72(11)	33(11)
E1	36890(12)	48793(12)	7624(15)	500(12)	537(12)	427(12)	-51(11)	-56(10)	63(10)
F1	38196(10)	55113(10)	14322(13)	434(11)	369(10)	365(11)	-22(9)	3(9)	28(9)
G1	45018(12)	60536(12)	14057(13)	507(12)	489(12)	330(11)	-39(11)	-25(9)	54(9)
A2	33700(10)	62578(10)	28722(14)	421(11)	392(10)	401(11)	5(9)	43(9)	97(9)
B2	27188(12)	67638(12)	29125(16)	466(13)	471(12)	538(13)	44(10)	39(10)	74(10)
C2	27529(13)	73655(12)	36093(17)	577(14)	454(12)	649(15)	110(12)	13(11)	160(12)
D2	34413(14)	74762(12)	42709(17)	704(15)	417(12)	573(15)	38(12)	-74(11)	197(12)
E2	40919(13)	69816(12)	42479(15)	538(13)	500(12)	451(13)	-9(11)	-39(10)	91(10)
F2	40651(11)	63646(10)	35608(13)	461(11)	394(10)	365(11)	-11(9)	7(9)	106(9)
G2	47579(12)	58252(12)	35909(13)	486(12)	465(12)	340(11)	42(11)	-6(9)	77(9)
A3	3757(10)	42378(10)	28623(14)	446(11)	456(10)	415(11)	6(9)	19(9)	113(8)
B3	8983(12)	35956(12)	28668(16)	536(13)	495(13)	560(14)	58(11)	7(11)	165(11)
C3	16078(13)	35645(13)	35143(17)	497(13)	601(14)	643(15)	145(12)	63(12)	161(12)
D3	16059(13)	41755(14)	41761(17)	461(12)	670(15)	561(14)	74(12)	109(12)	70(11)
E3	12692(12)	48151(13)	41898(16)	522(13)	579(13)	448(13)	31(12)	32(11)	38(10)
F3	5655(11)	48942(11)	35515(14)	429(11)	492(11)	405(11)	32(10)	47(9)	35(9)
G3	347(12)	55401(12)	36103(14)	458(12)	506(13)	407(12)	53(11)	16(10)	43(9)
A4	-2652(10)	76146(11)	28873(14)	384(11)	446(11)	468(12)	-9(9)	-34(9)	15(8)
B4	-7545(12)	82780(12)	29509(17)	504(13)	465(13)	627(15)	58(11)	33(11)	50(11)
C4	-12594(13)	83205(14)	36465(17)	509(14)	554(14)	738(17)	127(12)	-57(13)	109(12)
D4	-12913(12)	76963(14)	42691(17)	490(13)	707(15)	572(15)	49(12)	-95(12)	149(11)
E4	-6126(12)	70345(13)	42481(15)	562(12)	555(13)	448(12)	33(11)	-32(11)	84(10)
F4	-2851(10)	69866(11)	35592(14)	396(11)	440(11)	429(11)	5(9)	-35(9)	28(9)
G4	2487(12)	62946(12)	35748(14)	491(13)	505(13)	384(12)	32(11)	-17(9)	52(10)

Molekülkonformation

Das freie Molekül gehorcht der Symmetrie 222(D_2) und ist somit chiral. Im Kristall der Raumgruppe $C2/c$ mit $z = 8$ Molekülen in der Elementarzelle (siehe Tab. 7) liegen zwei unabhängige Moleküle vor mit der Molekularsymmetrie 2 (C_2). Jeweils eine der molekularen zweizähligen Achsen verläuft entlang einem entsprechenden kristallographischen Symmetrieelement, so daß sich in der unabhängigen Einheit zwei verschiedene Molekülhälften befinden. Dabei ist hervorzuheben, daß die beiden Moleküle mit unterschiedlichen Achsen auf der kristallographischen zweizähligen Symmetrieeachse liegen. Im ersten Molekül mit den Benzolkernen I und II verläuft

⁹⁾ Der Streuwert ist definiert als die mittlere Abweichung $s = \sqrt{(\sum \Delta^2)/n}$ (Δ = Differenz des Einzelwertes vom Mittelwert; n = Anzahl der Werte).

das Symmetrieelement senkrecht zum Zwölfring durch dessen Mittelpunkt, im zweiten Fall mit III und IV durch die Mittelpunkte der Bindungen AA⁺¹⁰⁾. Die durch Packungseffekte hervorgerufenen Abweichungen der experimentell bestimmten Koordinaten der C-Atome von den nach 222 (*D*₂) symmetrisierten Koordinaten betragen im Durchschnitt nur 0,015 Å.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$ Å²) für die Wasserstoffatome zusammen mit ihren Standardabweichungen.

Atom	\bar{x}/a	\bar{y}/b	\bar{z}/c	\bar{U}^2
b1	2266(10)	5165(10)	2565(14)	19(5)
c1	2070(11)	4135(11)	1394(13)	20(5)
d1	2962(11)	3940(11)	269(15)	29(6)
e1	4057(10)	4834(10)	298(13)	16(5)
g1	4390(11)	6638(12)	1443(15)	36(6)
b2	2213(11)	6681(11)	2426(14)	27(6)
c2	2261(11)	7715(12)	3630(14)	33(6)
d2	3483(11)	7936(12)	4765(15)	37(6)
e2	4568(11)	7030(11)	4712(14)	23(6)
g2	4651(10)	5247(11)	3549(14)	22(5)
b3	765(11)	3151(12)	2382(15)	35(6)
c3	1991(12)	3114(12)	3454(15)	37(6)
d3	2307(11)	4157(11)	4658(14)	24(6)
e3	1418(10)	5206(10)	4688(13)	10(5)
g3	-536(11)	5419(11)	3612(13)	23(5)
b4	-757(10)	8716(10)	2492(13)	17(5)
c4	-1591(12)	8770(12)	3669(16)	38(7)
d4	-1673(11)	7719(11)	4773(15)	34(6)
e4	-775(11)	6584(11)	4753(14)	28(6)
g4	824(11)	6399(11)	3473(14)	25(6)

Der transannulare Abstand zwischen den Mittelpunkten M der Doppelbindungen GG⁺ ist im Dreiding-Modell mit 2,8 Å geringfügig kleiner als der gemessene Wert von 2,964 Å [$M(G1G2) \cdots M(G2G1')^{10)}$ 2,965 Å; $M(G3G4) \cdots M(G3'G4')$ 2,964 Å], der, verglichen mit dem doppelten Wirkungsradius der π -Elektronen von 3,2 Å¹¹⁾, relativ kurz ist. In 3 und 4 sind dagegen die entsprechenden Abstände im Molekülmodell wesentlich kürzer als die gemessenen Werte. Wir haben daher in 1

¹⁰⁾ Die Kohlenstoffatome der vier chemisch gleichwertigen Untereinheiten wurden mit den Buchstaben A bis G gekennzeichnet (Abb. 1). Die Zahl hinter dem Buchstaben gibt die Nummer des Benzolkerns an (Abb. 2). Die Wasserstoffatome tragen die Kleinbuchstaben der Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind. A1' bezeichnet das aus A1 über die kristallographische zweizählige Achse erzeugte Atom des gleichen Moleküls, A⁺ das Atom A eines chemisch gleichwertigen, benachbarten Molekülabschnitts. A⁺ steht in Mittelwertsangaben.

¹¹⁾ G. Briegleb, Fortschr. Chem. Forsch. 1, 642 (1950).

mit nur geringen Deformationen des Molekülgerüsts zu rechnen. Die Torsion um die olefinische Doppelbindung GG⁺ beträgt 4.1° aus der Planarität (Torsionswinkel¹²⁾ FGG⁺F⁺ -175.9°; Tab. 4). Der Vergleichswert in **3** ist 8.4°.

Tab. 3. Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^{\circ}$) von **1** mit ihren Standardabweichungen σ in Klammern.

	I	II	III	IV	Mittelwert	Streuwert
AB	1.391(2)	1.401(3)	1.394(3)	1.399(3)	1.396	0.004
EF	1.398(3)	1.397(3)	1.389(3)	1.402(3)	1.397	0.005
BC	1.387(3)	1.386(3)	1.382(3)	1.381(3)	1.384	0.003
DE	1.373(3)	1.385(3)	1.387(3)	1.382(3)	1.382	0.005
CD	1.380(3)	1.376(3)	1.378(3)	1.376(3)	1.378	0.002
AF	1.413(2)	1.403(2)	1.406(3)	1.404(3)	1.407	0.004
FG	1.477(3)	1.479(3)	1.476(3)	1.470(3)	1.476	0.003
AA ⁺	1.492(2)		1.490(2)	1.497(3)	1.493	0.003
GG ⁺	1.312(3)		1.320(3)		1.316	0.004
Bb	1.00(2)	1.01(2)	1.00(2)	0.97(2)		
Cc	0.96(2)	1.02(2)	1.01(2)	0.94(2)		
Dd	0.97(2)	1.02(2)	0.99(2)	1.00(2)	0.99	0.03
Ee	0.96(2)	0.95(2)	0.95(2)	1.02(2)		
Gg	1.00(2)	0.99(2)	0.99(2)	1.02(2)		
BAF	118.9(2)	118.7(2)	118.9(2)	118.7(2)	118.8	0.1
AFE	118.4(2)	119.0(2)	118.7(2)	118.9(2)	118.8	0.2
ABC	121.3(2)	121.4(2)	121.4(2)	121.5(2)	121.4	0.1
DEF	121.8(2)	121.2(2)	121.6(2)	121.0(2)	121.4	0.3
BCD	119.8(2)	119.6(2)	119.7(2)	119.7(2)	119.7	0.1
CDE	119.7(2)	120.1(2)	119.6(2)	120.2(2)	119.9	0.3
BAA ⁺	117.8(1)	118.3(1)	118.7(2)	118.2(2)	118.3	0.3
EEG	119.7(2)	119.5(2)	119.3(2)	119.5(2)	119.5	0.1
A ⁺ AF	123.2(1)	122.9(1)	122.4(2)	123.1(2)	122.9	0.3
AFG	121.9(2)	121.4(2)	121.9(2)	121.6(2)	121.7	0.2
FGG ⁺	125.0(2)	125.3(2)	124.7(2)	125.8(2)	125.2	0.4
ABb	118.8(10)	118.9(11)	119.7(11)	120.4(11)	119.5	0.7
CBb	119.8(10)	119.7(11)	118.9(11)	118.1(11)	119.1	0.7
BCc	119.0(11)	119.3(10)	119.4(11)	120.0(14)	119.4	0.4
DCc	121.2(11)	121.1(10)	120.7(11)	120.3(14)	120.8	0.4
CDd	119.1(12)	120.3(11)	120.8(11)	119.5(11)	119.9	0.7
EDd	121.2(12)	119.6(11)	119.6(11)	120.3(11)	120.2	0.7
DEe	121.9(10)	122.0(12)	117.9(10)	122.9(11)	121.2	1.9
FEe	116.3(10)	116.8(12)	120.2(10)	115.9(11)	117.3	1.7
FGg	116.5(12)	117.5(10)	116.8(11)	117.5(10)	117.1	0.4
G ⁺ Gg	116.3(11)	117.0(11)	118.2(11)	116.4(10)	117.5	0.8

Die Ebenen durch FGg, die durch eine Doppelbindung miteinander verknüpft sind, stehen *cisoid* zueinander, wie sich aus dem durchschnittlichen Winkel von 5.0° ergibt, unter dem die Doppelbindung zu der jeweiligen Fläche FGg geneigt ist. In **4**, der zu **1** analogen Verbindung mit gleicher Molekularsymmetrie, entspricht diese Meßgröße der *cisoiden* Deformation der Dreifachbindungen, die an jedem sp-C-Atom jeweils um 6.2° aus der linearen Anordnung abweichen. Die Torsionswinkel GFAA⁺ um die aromatischen Bindungen betragen nur -1.7° gegenüber 4.4° in **4**.

¹²⁾ Zur Definition der Konformation und des Vorzeichens der Torsionswinkel siehe R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966), sowie W. Klyne und V. Prelog, *Experientia* **16**, 521 (1960).

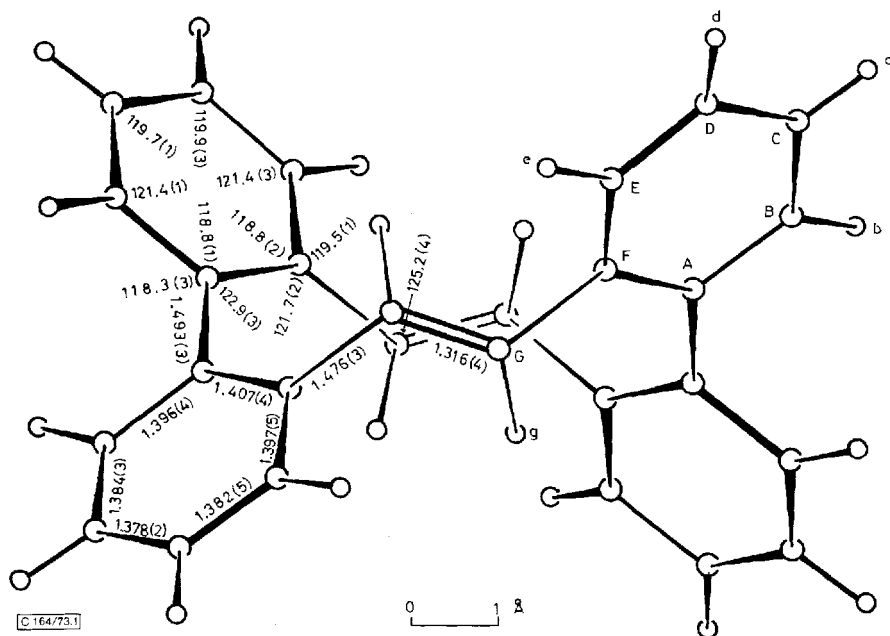


Abb. 1. Die nach 222 (D_2) gemittelten Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von 1. In Klammern stehen die Streuwerte s jeweils der letzten Dezimalstelle

Tab.4 Torsionswinkel ($^\circ$) innerhalb des Zwölfrings.

Die Vorzeichen gelten jeweils für die RR-Konformeren¹²⁾.

F1 A1 A2 F2	-55.7	G1 F1 A1 A2	-1.6	A1 F1 G1 G2'	129.7	F1 G1 G2' F2'	-176.4
F3 A3 A3' F3'	-58.8	G2 F2 A2 A1	-1.5	A2 F2 G2 G1'	129.3	F3 G3 G4 F4	-175.3
F4 A4 A4' F4'	-52.9	G3 F3 A3 A3'	-0.7	A3 F3 G3 G4	126.6		
		G4 F4 A4 A4'	-2.9	A4 F4 G4 G3	133.1		
F A A ⁺ F ⁺	-55.8	G F A A ⁺	-1.7	A F G G ⁺	129.7	F G G ⁺ F ⁺	-175.9

Die Ebenen der Benzolringe bilden innerhalb der Biphenylgruppen einen Diederwinkel von $\varphi = 54^\circ$ miteinander (I-II 54.4° ; III-III' 57.4° ; IV-IV' 51.4°); innerhalb der Stilbeneinheiten ist $\varphi = 99^\circ$ (I-II' 99.9° ; III-IV 98.0°). Der Winkel φ zwischen den Ebenen der Benzolkerne und den Ebenen der an sie gebundenen Doppelbindungen beträgt 49° (I 49.5° ; II 50.4° ; III 51.8° ; IV 46.2°). Auf Grund der hohen Verdrillungswinkel sind die Absorptionsmaxima im UV-Spektrum ($\lambda = 225, 266$ nm in Cyclohexan)⁵⁾ im Vergleich zum *trans*-Stilben ($\lambda = 228.5, 294.1$ nm in Heptan; $\varphi = 0^\circ$)¹³⁾ hypsochrom verschoben und entsprechen den Spektren sterisch gehinderter *trans*-Stilbene¹⁴⁾. Die Biphenylbande (Biphenyl $\lambda = 251$ nm; $\varphi = 23^\circ$)¹⁵⁾, die wegen des

¹³⁾ H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 379 (1960).

¹⁴⁾ H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York 1962.

¹⁵⁾ H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 1340 (1959).

relativ hohen Verdrillungsgrades ebenso hypsochrom verschoben sein dürfte, fällt unter die Stilbenbanden. Die beiden Biphenylachsen innerhalb des Moleküls stehen fast senkrecht aufeinander: A1A2-A1'A2' 87.3°; A3A3'-A4'A4 85.9°. Die Benzolringebenen sind innerhalb 0.005 Å planar. Ihre Substituenten G und A⁺ weichen in entgegengesetzter Richtung von den Aromatenebenen ab, so daß sich zwischen ihnen eine durchschnittliche Höhendifferenz von 0.07 Å senkrecht zur jeweiligen Ebene ergibt.

Aus den Differenzen der 1...3-Abstände (A...F⁺) - (A...B⁺) = 0.07 Å und (A...G) - (E...G) = 0.04 Å (Tab. 5) sowie der 1...4-Kontakte (F...F⁺) - (B...B⁺) = 0.19 Å inner- und außerhalb des Zwölfrings läßt sich eine Aufweitung des zentralen Rings ablesen. Der transannulare Abstand G...G⁺ der benachbarten olefinischen sp²-Kohlenstoffatome beträgt 2.988 Å. Die beiden innerhalb des Zwölfrings gegenüberliegenden Doppelbindungen bilden einen Winkel von 33.5° miteinander (G1G2'-G2G1' 33.9°; G3G4-G3'G4' 33.0°), die Senkrechten auf ihre Ebenen, welche die Richtung der π -Orbitale angeben, verlaufen parallel zueinander. Im Hin-

Tab. 5 Einige kurze intramolekulare Abstände (Å).

1...3 - Abstände

A1...F2	2.544	A2...F1	2.556	A3...F3'	2.537	A4...F4'	2.551
A1...B2	2.484	A2...B1	2.470	A3...B3'	2.481	A4...B4'	2.485
A1...G1	2.526	A2...G2	2.514	A3...G3	2.520	A4...G4	2.510
E1...G1	2.487	E2...G2	2.484	E3...G3	2.473	E4...G4	2.481
F1...G2'	2.475	F2...G1'	2.480	F3...G4	2.478	F4...G3	2.485

1...4 - Abstände

A1...G2	2.985	A2...G1	3.011	A3...G3'	2.985	A4...G4'	2.992
F1...F2	3.223			F3...F3'	3.215	F4...F4'	3.206
B1...B2	3.020			B3...B3'	3.057	B4...B4'	3.012
E1...G2'	3.085	E2...G1'	3.096	E3...G4	3.086	E4...G3	3.083

Weitere Abstände

G1...G2	2.989			G3...G3'	3.034	G4...G4'	2.941
G1...G1'	3.210	G2...G2'	3.228	G3...G4'	3.223		
G1...F2	3.204	G2...F1	3.182	G3...F3'	3.200	G4...F4'	3.162
g1...F1	2.122	g2...F2	2.124	g3...F3	2.114	g4...F4	2.144
g1...A1	2.803	g2...A2	2.799	g3...A3	2.807	g4...A4	2.785
g1...A2	2.884	g2...A1	2.866	g3...A3'	2.876	g4...A4'	2.827
g1...F2	3.078	g2...F1	3.059	g3...F3'	3.111	g4...F4'	2.966
g1...G2	3.220	g2...G1	3.213	g3...G3'	3.300	g4...G4'	3.107
g1...G2'	1.992	g2...G1'	1.969	g3...G4	1.988	g4...G3	1.997
g1...F2'	2.661	g2...F1'	2.628	g3...F4	2.666	g4...F3	2.633
g1...E2'	2.937	g2...E1'	2.894	g3...E4	2.907	g4...E3	2.900
g1...e2'	2.63	g2...e1'	2.59	g3...e4	2.58	g4...e3	2.70
b1...A2	2.608	b2...A1	2.634	b3...A3'	2.642	b4...A4'	2.640
b1...b2	2.55			b3...b3'	2.67	b4...b4'	2.56

blick auf eine transannulare, synchrone Cycloaddition kommt die gegenseitige Orientierung dieser Doppelbindungen der Ausgangsgeometrie einer photochemisch induzierten [$\pi 2_s + \pi 2_s$]-Reaktion am nächsten, bei der im optimalen Fall der Überkreuzungswinkel 0° betragen müßte⁴⁾. Tatsächlich reagieren aber die beiden Doppelbindungen sowohl photochemisch als auch thermisch miteinander^{5, 16)}. Die Isomerieverhältnisse der entstandenen Cyclobutane sind durch in Aussicht genommene Röntgenstrukturanalysen zu klären.

Die olefinischen Protonen γ befinden sich zu den meisten C-Atomen des Zwölfrings im nahen Kontakt (Tab. 5). Ihr ^1H -NMR-Signal einer Lösung von **1** wird besonders durch den anisotropen Einfluß der gegenüberliegenden Doppelbindung nach höherem Feld verschoben ($\tau = 3.7^5$); *trans*-Stilben: $\tau = 2.90^{17)}$.

Bindungslängen und -winkel

Die Bindungslängen der Benzolringe, die von AF 1.407 Å über AB, EF 1.396 Å, BC, DE 1.383 Å nach CD 1.378 Å (siehe Tab. 3; Abb. 1) abnehmen, stimmen in Größe und Gang mit den Werten vergleichbarer Systeme überein²⁾. Obwohl sich die Diederwinkel der Phenylringebenen in den Biphenylgruppen von **1**, **2**, **3** und **4** zwischen 49° und 69° bewegen, unterscheiden sich die $\text{sp}^2\text{--}\text{sp}^2$ -Einfachbindungen, welche die Phenylringe miteinander verknüpfen und die in den Grenzen 1.492–1.495 Å (**1**: 1.493 Å) liegen, praktisch nicht. Offenbar überlagern sich den Konjugationseffekten, welche die Bindungslängen systematisch beeinflussen sollten, sterische Spannungseffekte, die sich schwer miteinander vergleichen lassen. Auf Grund der schlechteren Konjugationsmöglichkeiten zu den Phenylringen ($\varphi = 49^\circ$) sowie geringerer Einflüsse von Torsion (4.1°) und sterischer Effekte ist die *trans*-Doppelbindung GG⁺ mit einer Länge von 1.316 Å (Abb. 1) kürzer als im *cis-trans*-Isomeren **3** (1.328 Å; $\varphi = 9.0^\circ$ und 41.9° ; Torsionswinkel 8.4°).

Innerhalb des Zwölfrings sind die Winkel geringfügig aufgeweitet: AFG 121.7° ; A⁺AF 122.9° ; FGG⁺ 125.2° .

Packung der Moleküle im Kristall

Abb. 2 zeigt die Packung der Moleküle in einer Projektion entlang [001]. Die beiden unabhängigen Moleküle liegen mit einer ihrer molekularen, jeweils unterschiedlichen, zweizähligen Achse auf den kristallographischen zweizähligen Drehachsen parallel *b*. Sie sind in abwechselnder Folge derart aufgereiht, daß beidseitig der Öffnung des Zwölfrings vom ersten Molekül (mit Phenylring I und II) die Biphenylgruppen vom zweiten Molekül (III, IV) stehen. Hervorgerufen durch die versetzende Wirkung der zweizähligen Schraubenachsen parallel *b* ergibt sich in Richtung *a* die gleiche Anordnung mit vertauschten Rollen für die beiden Moleküle. Innerhalb der so erzeugten Schicht unterscheiden sich die beiden Moleküle in ihrer absoluten Konformation. (In Abb. 2 hat das erste Molekül mit Phenylring I und II *R*- und das zweite mit III und IV *S*-Konformation.) In den beiden Nachbarschichten,

¹⁶⁾ G. Skipka, persönl. Mitteilung.

¹⁷⁾ N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, N. M. R. Spectra Catalog, Nr. 306, Varian assoc., Palo Alto, California 1962.

die über die Gleitspiegelebenen bzw. Symmetriezentren erzeugt werden, befinden sich jeweils die Antipoden, so daß im Kristall ein racemisches Gemisch vorliegt. Die Kontakte zu den Nachbarmolekülen stehen in Tab. 6.

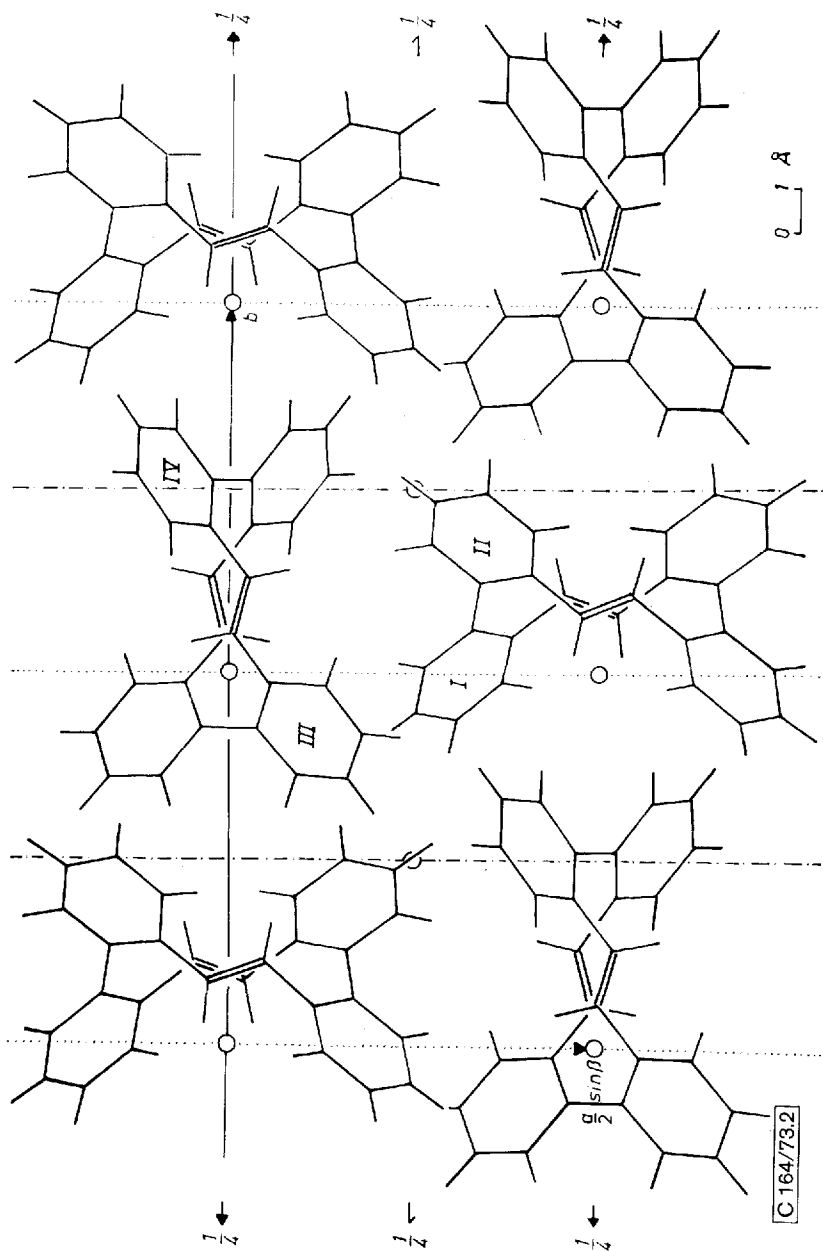


Abb. 2. Packungsdiagramm der Moleküle von 1 entlang c

Tab. 6 Intermolekulare Abstände (\AA). Als Grensradien wurden für C 1.85 und für H 1.30 \AA festgelegt.

$A_{000}^{*)}$	C_{T00}		A_{000}	B_{000}		A_{000}	\bar{D}_{01T}	
C4	c3	2.96	D4	b2	3.12	G1	D4	3.67
D4	c3	3.04	E4	b2	3.09			
							\bar{E}_{0T0}	
	C_{0T0}			D_{000}		C2	d1	3.14
D1	b4	3.09	B2	c3	3.04	D2	d1	2.92
E1	b4	3.10	C2	c1	2.98	E2	d1	2.98
C3	c4	3.62	D2	c1	3.01	F2	e1	3.12
C3	c4	3.05	D2	b3	3.03	G2	e1	3.00
D3	c4	2.99	E2	b3	3.01			
d3	c4	2.56					\bar{A}_{011}	
	D_{0T0}			\bar{E}_{01T}		C3	E4	3.68
C1	C2	3.57	C1	E3	3.61	C3	e4	2.96
C1	c2	2.98	D1	e3	2.82	D3	E4	3.57
D1	c2	2.98	D1	E2	3.69	D3	e4	2.76
			D1	D3	3.69	E3	e4	2.96
			D1	E3	3.66			
			D1	d3	3.06		\bar{C}_{011}	
			D1	e3	3.01			
			E1	d3	3.05	E2	E4	3.69
						D4	e2	3.06
						E4	e2	2.83
						F4	e2	2.99

*) Koordinaten äquivalenter Lagen Symbol

\underline{x}	\underline{y}	\underline{z}	A
$-\underline{x}$	$-\underline{y}$	$-\underline{z}$	\bar{A}
$-\underline{x}$	\underline{y}	$0.5-\underline{z}$	B
\underline{x}	$-\underline{y}$	$0.5+\underline{z}$	\bar{B}
$0.5+\underline{x}$	$0.5+\underline{y}$	\underline{z}	C
$0.5-\underline{x}$	$0.5-\underline{y}$	$-\underline{z}$	\bar{C}
$0.5-\underline{x}$	$0.5+\underline{y}$	$0.5-\underline{z}$	D
$0.5+\underline{x}$	$0.5-\underline{y}$	$0.5+\underline{z}$	\bar{D}

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

Herrn Prof. H. A. Staab bin ich zu Dank verpflichtet, weil er mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte. Herrn Prof. G. Wittig und Herrn Dr. G. Skipka verdanke ich die Substanzproben. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Stiftung Volkswagenwerk, Hannover, schulden wir Dank für ihre Unterstützung. Herrn H. Rodewald danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der Messungen und das Zeichnen der Abbildungen.

Experimenteller Teil

Die Kristalle, farblose Prismen vom Schmp. 301–301.5°C, wurden aus Essigester gezüchtet. Die Ermittlung der Gitterkonstanten (an Hand von 27 Reflexen), die in Tab. 7 stehen, und die Bestimmung der Intensitäten mit einem Kristall der Größe $0.48 \times 0.41 \times 0.19 \text{ nm}^3$ erfolgte auf einem Diffraktometer wie in vorstehender Arbeit beschrieben¹⁾. Von den insgesamt 4697 vermessenen, unabhängigen Reflexen wurden 2271 als nicht beobachtet angesehen.

Tab. 7. Kristallographische Konstanten

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}$; Mol.-Masse 356.5; Schmp. 301–301.5°C.	
$a = 16.963 \text{ \AA}$	$\sigma(a) = 0.003 \text{ \AA}$
$b = 16.775 \text{ \AA}$	$\sigma(b) = 0.003 \text{ \AA}$
$c = 13.734 \text{ \AA}$	$\sigma(c) = 0.002 \text{ \AA}$
$\beta = 98.98^\circ$	$\sigma(\beta) = 0.02^\circ$

Auslöschungen: hkl für $h \mid k$ ungerade, $h0l$ für l ungerade.

Raumgruppe: $C2/c$; (Cc) .

Die Annahme der Raumgruppe $C2/c$, die auf dem $N(Z)$ -Test²⁰⁾ und der E -Statistik basierte, wurde durch die Lösung der Struktur bestätigt.

$V = 3860.2 \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber.}} = 1.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für $z = 8$; $F(000) = 1504$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.75 \text{ cm}^{-1}$.

Die Struktur haben wir nach der „multisolution symbolic addition“-Methode¹⁸⁾ mit Hilfe des Programms LSAM¹⁹⁾ gelöst. Folgenden Reflexen aus einem Satz von 355 $E(hkl) \geq 1.7$ wurden Vorzeichen bzw. Symbole zugewiesen: $-5 \ 13 \ 11 \mid$; $10 \ 8 \ 7 \ +$; $0 \ 0 \ 14 \ a$; $-8 \ 8 \ 8 \ b$; $8 \ 8 \ 6 \ c$; $2 \ 2 \ 2 \ d$; $2 \ 2 \ 16 \ e$; $8 \ 10 \ 4 \ f$. Aus einer Fourier-Synthese an Hand von 325 $E(hkl)$, die mit den Vorzeichen des Satzes ($a = d = e = f = +$; $b = c = -$) mit der höchsten Wahrscheinlichkeit versehen waren, ergaben sich die Positionen aller C-Atome.

Die Verfeinerung dieser Koordinaten mit 1039 Reflexen niedriger Ordnung ($\sin \Theta/\lambda \leq 0.4$) senkten den konventionellen R -Wert in drei Kleinste-Quadrate-Zyklen von $R = 0.30$ auf $R = 0.11$. In weiteren Verbesserungszyklen haben wir die H-Atome an geometrisch sinnvollen Stellen hinzugefügt und den $\sin \Theta/\lambda$ -Bereich erweitert. In den abschließenden Zyklen wurden im Vollmatrix-Verfahren unter Einschluß aller Reflexe abwechselnd die Atomkoordinaten des ersten (I, II) und des zweiten (III, IV) Moleküls mit anisotropen Temperaturparametern für die C-Atome und isotropen für die H-Atome verfeinert. Der endgültige R -Wert betrug $R = 0.051$ (ohne nicht beobachtete Reflexe) bzw. $R = 0.061$ (einschließlich nicht beobachteter Reflexe). Die Verschiebungen der Parameter lagen unter 1% ihrer Standardabweichungen. 455 $F(hkl)$ der nicht beobachteten Reflexe, für die $|F_c| \geq k F_o$ galt, wurden in den letzten Zyklus miteinbezogen. 17 Reflexe mit $|k F_o - |F_c|| > 4$ erhielten das Gewicht Null. Eine Liste der $k F_o$ und F_c steht auf Anfrage zur Verfügung. Sämtliche Rechnungen wurden auf der IBM 360/44 im Rechenzentrum der Universität Heidelberg ausgeführt.

¹⁸⁾ G. Germain und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. **B 24**, 91 (1968).

¹⁹⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. **A 27**, 368 (1971).

²⁰⁾ E. R. Howells, D. C. Phillips und D. Rogers, Acta Crystallogr. **3**, 210 (1950).