

Bestimmung der Kristall- und Molekülstruktur der Bicyclo[2,2,2]octadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3), C₁₀H₁₀O₄ mit einer neuen Variante des symbolischen Additionsverfahrens

VON S. HECHTFISCHER* W. STEIGEMANN UND W. HOPPE

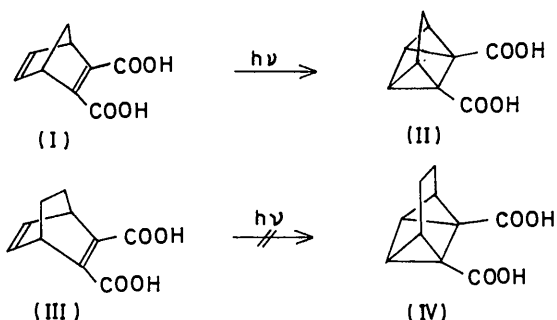
Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung, München und Physikalisch-Chemisches Institut der T. H. München, Abteilung für Strukturforschung, München, Deutschland

(Eingegangen am 29. Juli 1969)

The crystal structure of bicyclo[2,2,2]octa-2,5-diene-2,3-dicarboxylic acid has been determined by a computer programmed version of the symbolic addition procedure and refined by least-squares methods. The crystals have the monoclinic space group $P2_1/a$ with two molecules per asymmetric unit. The two carboxyl groups of the molecule lie slightly out of the plane of the adjacent double bond. The acidic hydrogen atoms form intra- and intermolecular hydrogen bonds connecting the molecules in endless chains.

Einleitung

Wie Prinzbach & Druckrey (1968) zeigten, lässt sich Bicyclo[2,2,1]heptadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3) (I) photochemisch zu einem Quadricyclansystem(II) isomerisieren; eine entsprechende Isomerisierung der Bicyclo[2,2,2]octadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3) (III) zu einem Tetracyclus (IV) wurde nicht beobachtet.



Beim Übergang von Bicyclo[2,2,1]heptadiensystem (Norbornadiensystem) zum Bicyclo[2,2,2]octadiensystem wird die Brücke um ein C-Atom aufgeweitet. Diese geometrische Veränderung genügt anscheinend, entsprechende intramolekulare Cycloadditionen zu verhindern. Röntgenstrukturanalysen von (I) und (III) sollten aufklären, inwieweit dafür sterische Gründe eine Rolle spielen. Im folgenden ist die Strukturanalyse von (III) beschrieben.

Experimentelles

Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus Wasser gewonnen. Die Zellparameter und Raumgruppe wurden aus Präzessionsaufnahmen und Diffraktometermessungen erhalten. Die Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Intensitäten wurden auf dem automati-

schen Einkristalldiffraktometer von Siemens mit Cu $K\alpha$ -Strahlung vermessen (θ - 2θ Abtastung, 5-Punktmesung). Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden, da der lineare Absorptionskoeffizient klein war und der Kristall keine extremen Abmessungen zeigte.

Tabelle 1. Kristalldaten für Bicyclo[2,2,2]octadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3)

Summenformel	C ₁₀ H ₁₀ O ₄
Raumgruppe	$P2_1/a$
<i>a</i>	15,275 ± 0,08 Å
<i>b</i>	16,023 ± 0,08
<i>c</i>	7,72 ± 0,05
β	107,01°
Mol/asymm. Einheit	2
ρ beob. (Schwebemethode)	1,44 g.cm ⁻³
Strahlung Cu $K\alpha$	1,5418 Å
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2552
Linearer Absorptionskoeffizient μ	5,8 cm ⁻¹

Strukturbestimmung

(1) Zur Vorzeichenbestimmung wurde eine Variante des symbolischen Additionsverfahrens (Karle & Hauptman, 1953) angewandt, welches von uns in Richtung einer möglichst optimalen Durchführung in Rechenmaschinen programmiert worden war. In üblicher Weise wird von einem Satz grosser unitärer (oder normierter) Strukturformfaktoren ausgegangen, von denen einzelne zur Ursprungsdefinition mit einem Vorzeichen versehen, während andere durch Symbole charakterisiert werden. Das iterative Programm geht formell von der Sayreschen Beziehung (Sayre, 1952)

$$s(\mathbf{h}) \approx s\left(\sum_{\mathbf{h}'} U_{\mathbf{h}'} \cdot U_{\mathbf{h}-\mathbf{h}'}\right) \quad (1)$$

aus, wobei explizit die Wahrscheinlichkeiten für die Vorzeichen der Tripelprodukte mit der von Cochran und Woolfson (Cochran & Woolfson, 1955) angegebene-

* Auszug aus der Dissertation, München 1969.

nen Formel

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\epsilon_3}{\epsilon_2} |U_h \cdot U_{h'} \cdot U_{h-h'}| \right) \quad (2)$$

berechnet werden. Für jedes gefundene Vorzeichen wird ein Gewicht G_h ermittelt:

$$G_h = \frac{1}{m} \sum_{h'=1}^m s(h') \cdot s(h-h') \cdot P_+ \quad (3)$$

wobei m die Zahl der Beiträge in (1) ist.

Wesentlich ist nun, dass in den Zyklen Wahrscheinlichkeitsschwellen gesetzt werden, unter welcher Glieder nicht berücksichtigt werden. Dadurch erreicht man, insbesondere in den ersten Zyklen, dass nur wenige Doppelprodukte $U_{h'} \cdot U_{h-h'}$ in der Beziehung (1) auftreten (im Extremfall 1 Doppelprodukt = Tripelproduktregel). Durch Herabsetzen der Schwelle in den weiteren Zyklen erreicht man eine Vergrößerung der Zahl der Beiträge in (1), eine Vergrößerung der Auswahl der berechneten Vorzeichen von Struktur Faktoren und eine Kontrolle bzw. eventuelle Korrektur bereits bestimmter Vorzeichen bzw. Symbolkombinationen. Im ersten Teil, wenn nur für wenige Struktur Faktoren Vorzeichen bzw. Symbole bekannt sind, wird nur mit Symbolkombinationen gearbeitet, die anschliessend (von Hand) in Vorzeichen umgewandelt werden. Im Teil 2 werden durch weiteres Herabsetzen der Schwelle weitere Vorzeichen bestimmt.

(2) Ablauf der Vorzeichenbestimmung

Es wurden für jeden der 318 grössten unitären Struktur Faktoren die 50 grössten $U_h \cdot U_{h-h'}$ -Beiträge ausgesucht. Folgende Vorzeichen bzw. Symbole wurden festgesetzt:

h	k	l	U	Vorzeichen
-6	0	7	0,376	+
-3	3	1	0,334	+

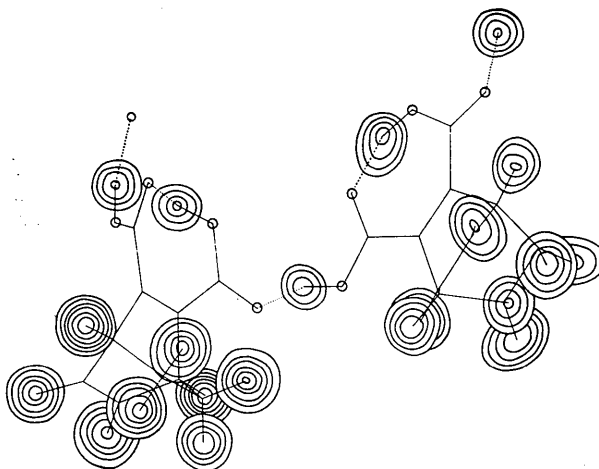


Fig. 1. Dreidimensionale Differenzfouriersynthese einer asymmetrischen Einheit von Bicyclo[2.2.2]octadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3). Linienabstand: $0,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, 1. Höhenlinie: $0,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$.

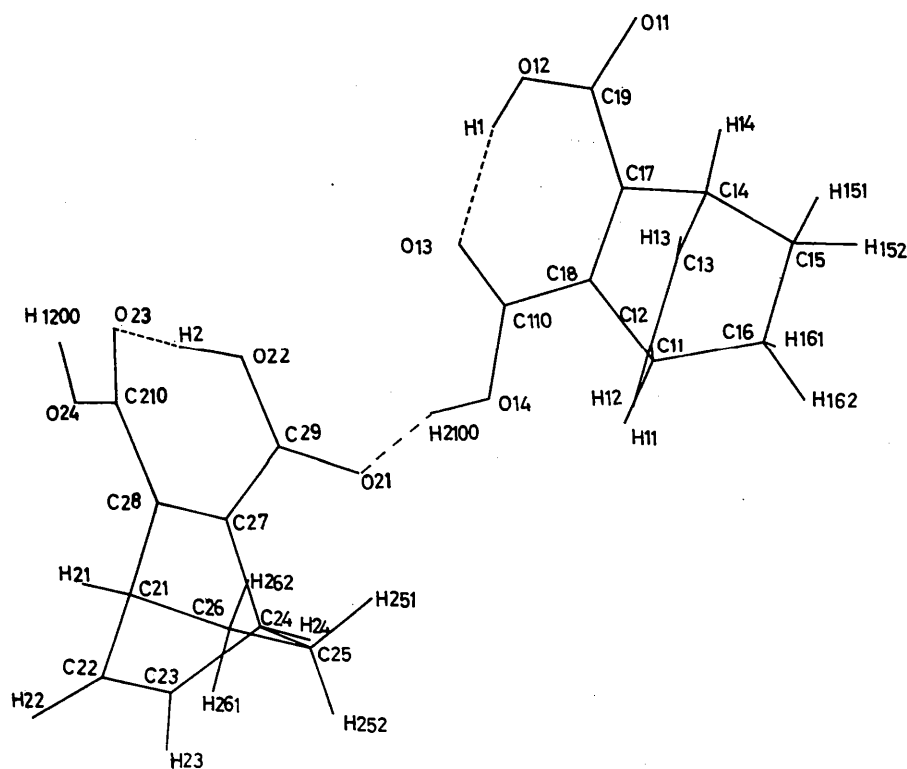


Fig. 2. Bezeichnung der Atome.

2	13	2	0,290	—	9	4	4	0,280	D
—3	1	7	0,295	A	8	9	2	0,277	E
2	12	3	0,309	B	5	9	2	0,278	F
5	11	2	0,287	C	7	6	4	0,272	G

Tabelle 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter aller Atome

Der Temperaturfaktor T mit den β_{ij} -Größen lautet:

$$T = \exp [- (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

Sämtliche β_{ij} sind mit 10^5 multipliziert.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O(11)	0,5158	0,8275	1,1589	552	607	1459	23	38	—228
O(12)	0,5870	0,7288	1,0596	589	495	1730	182	—49	115
O(13)	0,5763	0,6652	0,7616	760	533	2042	384	72	—41
O(14)	0,4963	0,6817	0,4765	533	410	1860	120	112	—270
O(24)	0,8707	0,3377	0,5193	366	506	1348	118	67	136
O(23)	0,7650	0,3745	0,6503	604	499	1075	149	294	145
O(22)	0,6369	0,4791	0,5806	634	451	1527	120	499	15
O(21)	0,5841	0,5674	0,3578	568	433	1795	220	235	—43
C(11)	0,3988	0,8205	0,5248	506	383	1321	124	69	0
C(12)	0,3034	0,8193	0,5498	428	377	2215	41	—40	43
C(13)	0,3026	0,8485	0,7135	394	541	2779	155	353	160
C(14)	0,3955	0,8760	0,8292	714	490	1618	290	194	—151
C(15)	0,4281	0,9455	0,7253	555	319	3513	74	—60	—207
C(16)	0,4298	0,9138	0,5453	518	358	2613	93	317	317
C(17)	0,4648	0,8056	0,8453	403	338	1514	65	131	—33
C(18)	0,4641	0,7746	0,6825	369	276	1454	55	157	40
C(19)	0,5246	0,7863	1,0314	384	388	1591	—48	109	—13
C(110)	0,5174	0,7026	0,6464	378	301	1794	35	207	5
C(21)	0,7657	0,3716	0,1676	408	438	1249	145	189	—16
C(22)	0,6811	0,3434	0,0215	537	414	1204	—6	162	—110
C(23)	0,6140	0,3996	—0,0156	405	507	1225	—38	47	—24
C(24)	0,6371	0,4786	0,0925	398	408	1230	122	94	120
C(25)	0,7227	0,5170	0,0510	581	438	1472	—6	270	140
C(26)	0,7990	0,4527	0,0931	438	617	1444	—57	304	—86
C(28)	0,7376	0,3996	0,3324	358	319	1115	27	137	6
C(27)	0,6693	0,4558	0,2929	330	336	1142	21	137	—7
C(210)	0,7912	0,36980	0,5151	414	295	1284	11	107	—12
C(29)	0,6273	0,5042	0,4152	362	349	1459	17	183	—79

	x	y	z	B
H(11)	0,3992	0,7965	0,4182	3,1
H(12)	0,2475	0,8018	0,4432	4,3
H(13)	0,2464	0,8524	0,7452	4,8
H(14)	0,3916	0,8907	0,9384	3,2
H(151)	0,4833	0,9660	0,8027	4,8
H(152)	0,3842	0,9963	0,7128	6,5
H(161)	0,4925	0,9212	0,5356	4,5
H(162)	0,3900	0,9446	0,4377	5,1
H(1)	0,5893	0,7024	0,9757	6,9
H(2100)	0,5353	0,6334	0,4557	7,3
H(21)	0,8112	0,3327	0,1931	0,9
H(22)	0,6802	0,2840	—0,0421	3,8
H(23)	0,5537	0,3933	—0,1167	2,9
H(24)	0,5852	0,5177	0,0666	0,9
H(251)	0,7434	0,5718	0,1296	1,7
H(252)	0,7048	0,5323	—0,0745	3,0
H(261)	0,8149	0,4343	—0,0165	2,8
H(262)	0,8520	0,4706	0,1796	3,0
H(2)	0,6768	0,4260	0,6101	6,1
H(1200)	0,9089	0,3286	0,6301	5,7

Mittlere Standardabweichungen der Koordinaten

	x	y	z
O	0,00015	0,00015	0,00030
C	0,00020	0,00020	0,00030
H	0,00300	0,00300	0,00500

Tabelle 3. Bindungslängen und Bindungswinkel
In Klammern die Standardabweichungen in den letzten Stellen

Molekül 1		Molekül 2	
O(11)–C(19)	1,225 (4) Å	O(21)–C(29)	1,219 (2) Å
O(13)–O(110)	1,221 (3)	O(23)–C(210)	1,225 (2)
C(11)–C(12)	1,525 (5)	C(21)–C(22)	1,514 (4)
C(11)–C(18)	1,519 (4)	C(21)–C(28)	1,524 (4)
C(13)–C(14)	1,505 (4)	C(23)–C(24)	1,500 (4)
C(14)–C(17)	1,527 (4)	C(24)–C(27)	1,524 (3)
C(17)–C(18)	1,349 (4)	C(27)–C(28)	1,344 (4)
C(18)–C(110)	1,485 (4)	C(28)–C(210)	1,487 (2)
O(12)–C(19)	1,297 (4)	O(22)–C(29)	1,305 (2)
O(14)–C(110)	1,300 (3)	O(24)–C(210)	1,310 (2)
C(11)–C(16)	1,562 (4)	C(21)–C(26)	1,565 (5)
C(12)–C(13)	1,351 (5)	C(22)–C(23)	1,331 (4)
C(14)–C(15)	1,538 (5)	C(24)–C(25)	1,561 (5)
C(15)–C(16)	1,487 (6)	C(25)–C(26)	1,518 (5)
C(17)–C(19)	1,492 (3)	C(27)–C(29)	1,503 (3)
O(12)–H(1)	0,78 (5)	O(22)–H(2)	1,03 (4)
O(14)–H(2100)	1,02 (5)	O(24)–H(1200)	0,90 (4)
C(12)–H(12)	1,04 (3)	O(22)–H(22)	1,07 (4)
C(14)–H(14)	0,89 (4)	C(24)–H(24)	0,98 (3)
C(15)–H(152)	1,04 (4)	C(25)–H(252)	0,96 (3)
C(16)–H(161)	0,99 (5)	C(26)–H(261)	0,99 (4)
O(13)–H(1)	1,71 (5)	O(23)–H(2)	1,53 (4)
C(11)–H(11)	0,91 (4)	C(21)–H(21)	0,91 (3)
C(13)–H(13)	0,96 (3)	C(23)–H(23)	1,02 (3)
C(15)–H(151)	0,94 (4)	C(25)–H(251)	1,06 (3)
C(16)–H(162)	1,00 (4)	C(26)–H(262)	0,93 (3)
		O(21)–H(2100)	1,61 (5)

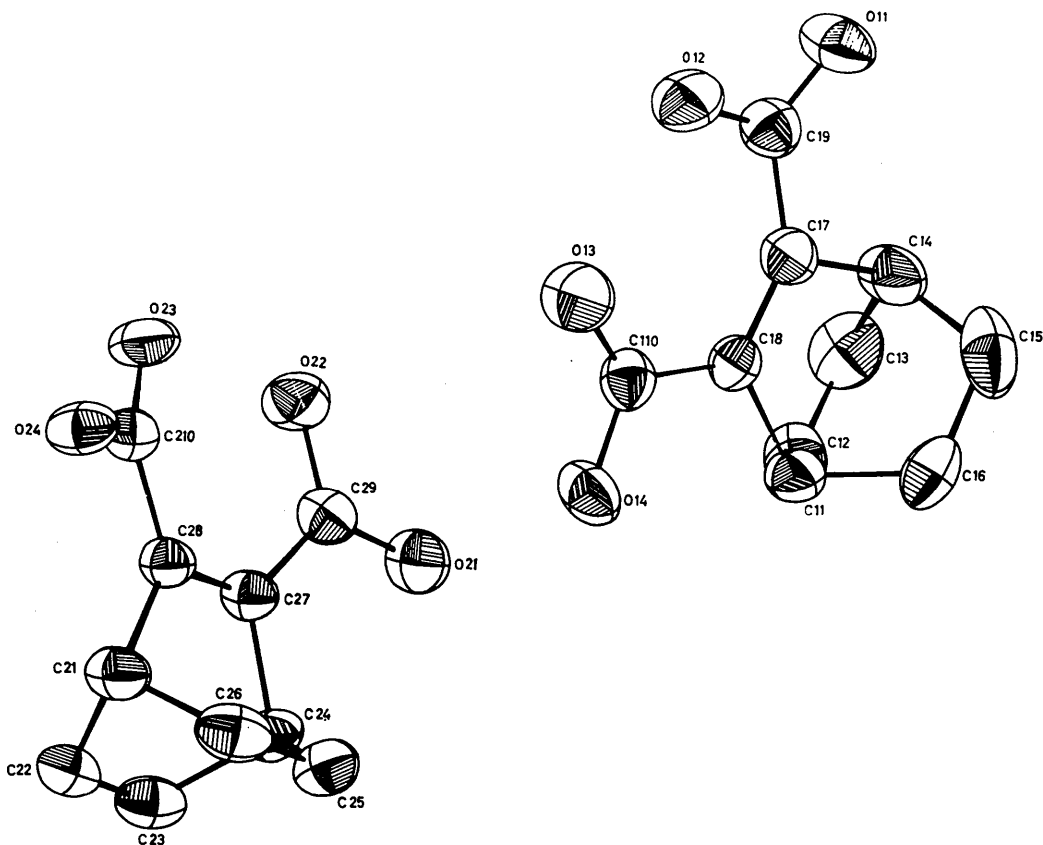


Fig. 3. Thermische Schwingungsellipsoide der Atome von Bicyclo[2.2.2]octadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3).

Tabelle 3 (Fort.)

				Winkel			
Apex	End	End	Angle	Apex	End	End	Angle
C(110)	O(13)	C(18)	124,9 (3)°	C(210)	O(23)	C(28)	124,2 (1)°
C(110)	O(14)	C(18)	113,7 (2)	C(210)	O(24)	C(28)	113,5 (1)
C(19)	O(11)	C(17)	118,8 (3)	C(29)	O(21)	C(27)	119,0 (2)
C(19)	O(12)	C(17)	121,4 (3)	C(29)	O(22)	C(27)	120,6 (1)
C(110)	O(13)	O(14)	121,4 (3)	C(210)	O(23)	O(24)	122,3 (1)
C(19)	O(11)	O(12)	119,7 (2)	C(29)	O(21)	O(22)	120,4 (1)
C(11)	C(12)	C(16)	105,8 (3)	C(21)	C(22)	C(26)	105,8 (2)
C(11)	C(12)	C(18)	108,7 (3)	C(21)	C(22)	C(28)	108,8 (2)
C(11)	C(16)	C(18)	105,9 (2)	C(21)	C(26)	C(28)	105,3 (2)
C(12)	C(11)	C(13)	112,6 (3)	C(22)	C(21)	C(23)	113,2 (3)
C(13)	C(12)	C(14)	113,1 (3)	C(23)	C(22)	C(24)	114,2 (2)
C(14)	C(13)	C(15)	107,2 (3)	C(24)	C(23)	C(25)	107,1 (3)
C(14)	C(13)	C(17)	110,1 (3)	C(24)	C(23)	C(27)	108,4 (2)
C(14)	C(15)	C(17)	104,8 (3)	C(24)	C(25)	C(27)	105,2 (2)
C(15)	C(14)	C(16)	109,7 (3)	C(25)	C(24)	C(26)	109,0 (3)
C(16)	C(11)	C(15)	109,5 (3)	C(26)	C(21)	C(25)	109,3 (3)
C(17)	C(14)	C(18)	112,3 (2)	C(27)	C(24)	C(28)	112,9 (2)
C(17)	C(14)	C(19)	116,5 (3)	C(27)	C(24)	C(29)	116,3 (2)
C(17)	C(18)	C(19)	131,1 (3)	C(27)	C(28)	C(29)	130,5 (2)
C(18)	C(11)	C(17)	113,1 (2)	C(28)	C(21)	C(27)	113,4 (2)
C(18)	C(11)	C(110)	119,6 (2)	C(28)	C(21)	C(210)	119,1 (2)
C(18)	C(17)	C(110)	127,3 (2)	C(28)	C(27)	C(210)	127,3 (2)
O(12)	C(19)	H(1)	117 (3)	O(22)	C(29)	H(2)	111 (3)
O(13)	C(110)	H(1)	113 (2)	O(23)	C(210)	H(2)	110 (2)
O(14)	C(110)	H(2100)	112 (2)	O(24)	C(210)	H(1200)	115 (3)
C(11)	C(12)	H(11)	112 (2)	C(21)	C(22)	H(21)	113 (2)
C(11)	C(16)	H(11)	114 (2)	C(21)	C(26)	H(21)	110 (2)
C(11)	C(18)	H(11)	110 (2)	C(21)	C(28)	H(21)	114 (2)
C(12)	C(11)	H(12)	120 (2)	C(22)	C(21)	H(22)	120 (2)
C(12)	C(13)	H(12)	127 (2)	C(22)	C(23)	H(22)	127 (2)
C(13)	C(12)	H(13)	121 (2)	C(23)	C(22)	H(23)	124 (2)
C(13)	C(14)	H(13)	126 (2)	C(23)	C(24)	H(23)	121 (2)
C(14)	C(13)	H(14)	109 (2)	C(24)	C(23)	H(24)	112 (1)
C(14)	C(15)	H(14)	115 (2)	C(24)	C(25)	H(24)	112 (2)
C(14)	C(17)	H(14)	111 (2)	C(24)	C(27)	H(24)	111 (2)
C(15)	C(14)	H(151)	107 (3)	C(25)	C(24)	H(251)	110 (2)
C(15)	C(14)	H(152)	108 (3)	C(25)	C(24)	H(252)	107 (2)
C(15)	C(16)	H(151)	117 (3)	C(25)	C(26)	H(251)	111 (1)
C(15)	C(16)	H(152)	112 (2)	C(25)	C(26)	H(252)	111 (2)
C(15)	H(151)	H(152)	103 (3)	C(25)	H(251)	H(252)	108 (2)
C(16)	C(11)	H(162)	107 (2)	C(26)	C(21)	H(262)	107 (2)
C(16)	C(11)	H(161)	112 (2)	C(26)	C(21)	H(261)	105 (2)
C(16)	C(15)	H(162)	116 (2)	C(26)	C(25)	H(262)	113 (2)
C(16)	C(15)	H(161)	108 (2)	C(26)	C(25)	H(261)	113 (2)
C(16)	H(162)	H(161)	104 (3)	C(26)	H(262)	H(261)	109 (3)
				O(21)	C(29)	H(2100)	131 (2)

Zunächst wurden nur Beiträge berücksichtigt, deren Wahrscheinlichkeit P_+ für positives Tripelprodukt $U_h U_h' U_{h-h'}$ über der Schwelle 0,98 lag. Das Verfahren wurde so lange zyklisch wiederholt, bis aus den vorhandenen Vorzeichen keine weiteren mehr berechnet werden konnten. Dann wurde die Schwelle der Wahrscheinlichkeit zweimal um 0,01 heruntersetzt und die Vorzeichenberechnung neu begonnen. Zur Umwandlung der Symbole in Vorzeichen wird die Tripelproduktregel ausgenutzt, nach der alle Beiträge in (1) dasselbe Vorzeichen haben. Damit wurden die folgenden Beziehungen zwischen den Symbolen gefunden:

$$\begin{aligned}
 G &= CF \\
 A &= B \\
 B &= F \\
 G &= CB
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E &= -C \\
 CB &= FGA \\
 B &= -1
 \end{aligned}$$

Diese Gleichungen werden durch die vier folgenden Vorzeichensätze erfüllt:

	1	2	3	4
A	-	-	-	-
B	-	-	-	-
F	-	-	-	-
C	+	+	-	-
E	-	-	+	+
G	-	-	+	+
D	+	-	+	-

Einige hier nicht aufgeführte Symbolkombinationen deuteten auf positives D hin. Deshalb wurde zunächst

mit den Vorzeichensätzen 1 und 3 die Rechnung neu begonnen. Der erste Teil verläuft analog zur Rechnung mit Symbolen. Im zweiten Teil wurden Vorzeichen als bekannt angesehen und zur Berechnung anderer weiter verwendet, wenn das nach (3) zu berechnende Gewicht $|G_h| > 0,25$ und die Zahl der Beiträge $m \geq 4$ war. Die

Rechnung wurde so lange zyklisch wiederholt, bis sich die berechneten Vorzeichen nicht mehr veränderten. Mit den 318 aus dem Vorzeichensatz 1 berechneten Vorzeichen wurde eine Fouriersynthese mit den U_h berechnet, bei der die 28 Atome der Struktur den 28 höchsten Maxima zugeordnet werden konnten. Eine mit den

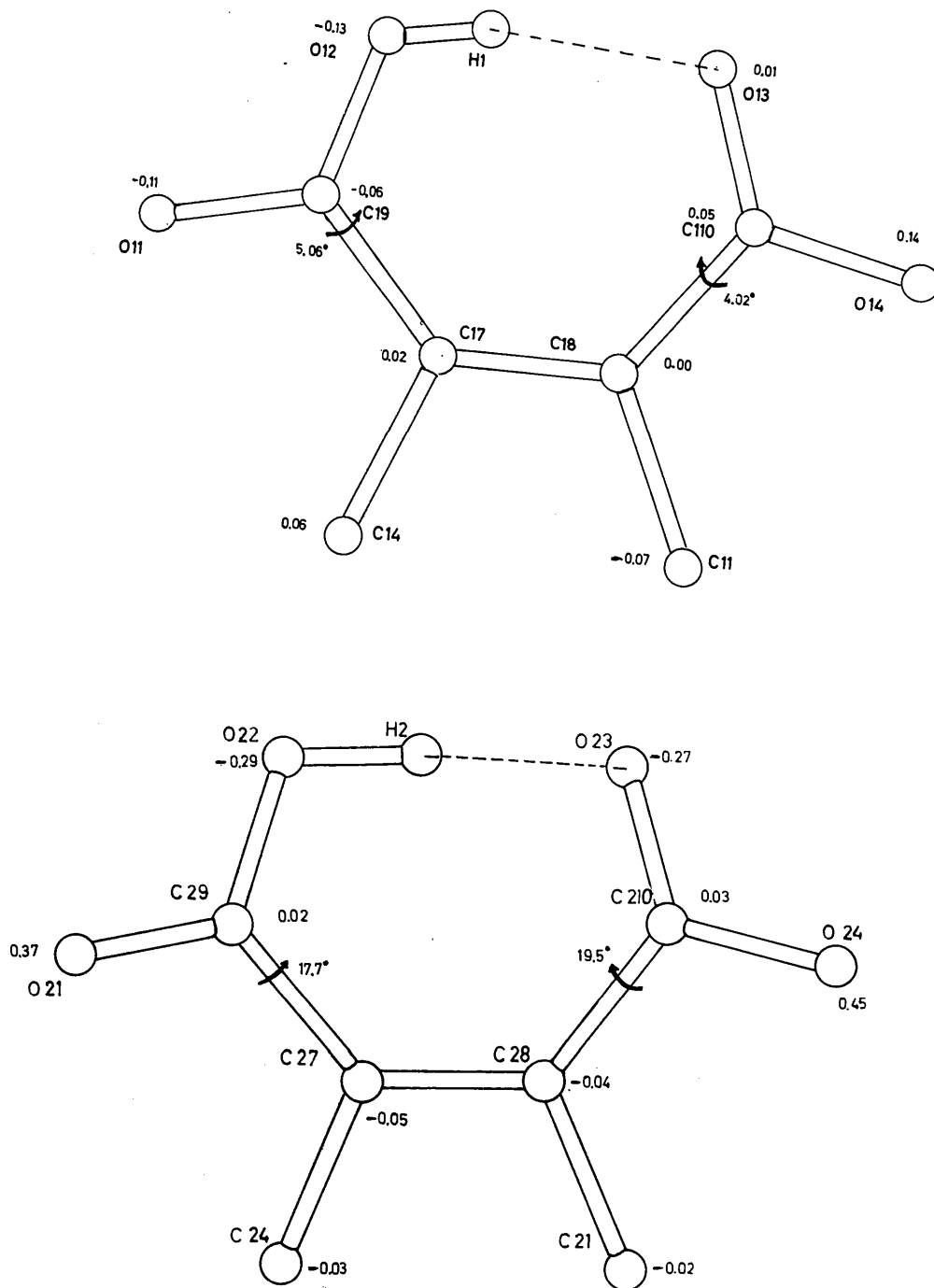


Fig. 4. Die Maleinsäuresysteme der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit. Die bei den Atomen stehenden Zahlen geben die Abstände von der durch die Atome C(11), C(14), C(17), C(18), C(19), C(110) bzw. C(21), C(24), C(27), C(28), C(29), C(210) gelegten besten Ebene an.

gefundenen Atomlagen durchgeführte Berechnung der 2552 Strukturaktoren ergab einen R -Faktor ($R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$) von 0,283. Bei einer nachträglichen Kontrolle hat sich ein Vorzeichen als falsch erwiesen.

Verfeinerung

Drei Zyklen isotroper Verfeinerung mit dem *ORFLS*-Rechenprogramm von Busing, Martin & Levy (1962) liessen den R -Faktor von 28,3% auf 13,5% sinken. Zwei Zyklen anisotroper Verfeinerung verbesserten den R -Wert auf 8,8%. Eine anschließende Differenzfouriersynthese zeigte sämtliche Wasserstoffatome. Eine Strukturaktorenrechnung mit den gefundenen Wasserstofflagen lieferte $R = 6,6\%$.

Eine Verfeinerung der Lageparameter und isotroper Temperaturaktoren für die Wasserstoffatome reduzierten den R -Faktor auf 5,9%. Ein abschliessender Verfeinerungszyklus sämtlicher Parameter (Leichtatome anisotrop, H-Atome isotrop) brachte den endgültigen R -Wert von 5,0%. Die mittleren Verschiebungen in den Lageparametern der Leichtatome betragen 30% der jeweiligen Standardabweichungen. Fig. 1 zeigt die Differenzfouriersynthese mit endverfeinerten Parametern ohne eingegebene H-Atome. Zur Verfeinerung wurden Formaktoren aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) verwendet. Sämtliche Strukturaktoren hatten Einheitsgewicht.

Diskussion

Die endgültigen Koordinaten und Temperaturaktoren der Atome sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bindungslängen und Bindungswinkel finden sich in Ta-

belle 3. Die Bezeichnung der Atome hierzu ist aus Fig. 2 zu entnehmen.

Wenn man, wie im vorliegenden Fall, zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit hat, ist ein Vergleich der Geometrie der beiden Moleküle möglich. Auffallend ist der Unterschied in den beiden Bindungslängen C(15)–C(16) und C(25)–C(26). Ein Grund dafür kann folgender sein: Während die beiden Doppelbindungen im Bicyclosystem durch sp^2 -Hybridisierung in ihrer Lage festgelegt sind, schwankt die Äthylbrücke möglicherweise zwischen zwei Stellungen maximaler Torsion. In der Verfeinerung zeigt sich das in starken anisotropen Temperaturaktoren (Fig. 3). Die Bindungslängen sind denen der von Ermer & Dunitz (1968) gelösten Struktur der Bicyclo[2,2,2]octandicarbonsäure-(1,4) vergleichbar. Nur scheint bei dieser Verbindung keine strenge Lokalisierung der Einfach- und Doppelbindungen der Carboxylgruppen vorzuliegen.

Infolge einer intramolekularen Wasserstoffbrücke und partiellen Doppelbindungscharakter [man beachte die Verkürzung der Bindungen C(17)–C(19), C(18)–C(110), C(27)–C(29), C(28)–C(210)] liegen die Carboxylgruppen annähernd in der Ebene der Doppelbindung der Maleinsäure-Gruppierung. In den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit sind sie aus Packungsgründen verschieden weit aus dieser Ebene herausgedreht (Fig. 4). Die Abstände der Atome des Maleinsäuresystems von seiner besten Ebene sieht man in Fig. 4.

Von Interesse ist ein Vergleich des Maleinsäuresystems dieser Struktur mit dem entsprechenden des Kaliumhydrogenchlormaleats (Ellison & Levy 1965). Siehe dazu Fig. 5. Der auffallendste Unterschied zwischen beiden Strukturen besteht in der Verschiedenar-

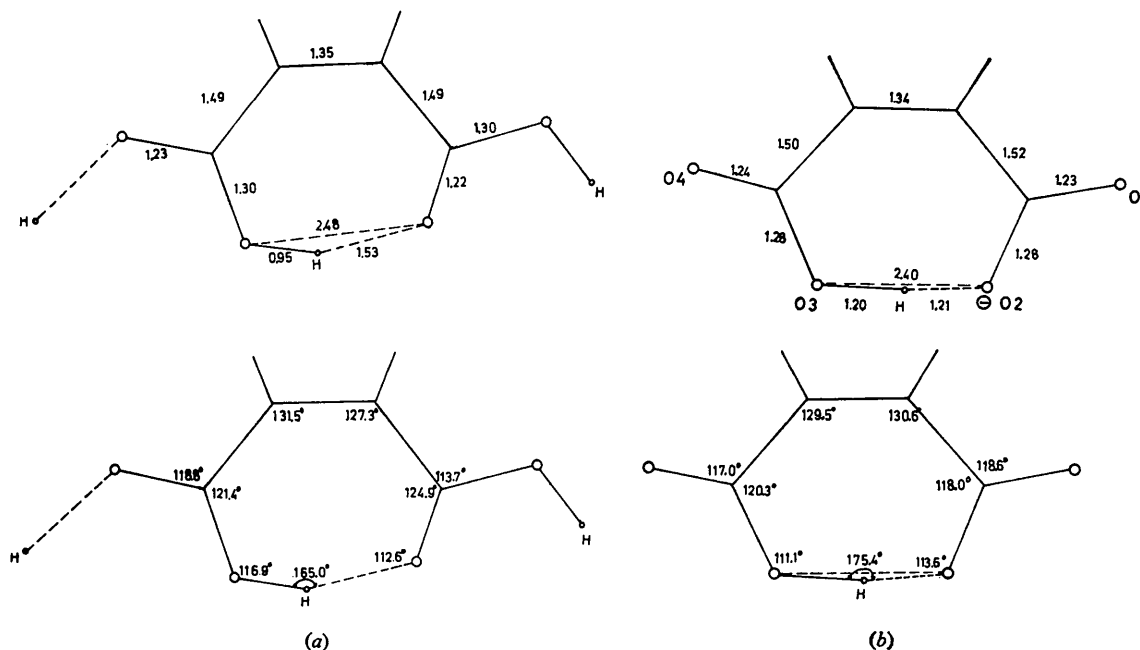


Fig. 5. Vergleich des Maleinsäuresystems aus (a) Bicyclo[2.2.2]octadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3) und (b) Kaliumhydrogenchlormaleat.

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturformfaktoren

h	k	l	h ² +k ² +l ²	F _o	F _c	Phase	h	k	l	h ² +k ² +l ²	F _o	F _c	Phase
1	131	-133	281	1.45	82	120°	1	45	82	120	145	82	120°
2	138	-114	270	1.20	293	120°	2	165	140	210	293	140	120°
3	145	-110	270	1.30	132	120°	3	165	140	210	132	140	120°
4	152	-106	270	1.40	69	120°	4	172	136	216	69	136	120°
5	159	-102	270	1.50	55	120°	5	179	132	225	55	132	120°
6	166	-98	270	1.60	41	120°	6	186	128	234	41	128	120°
7	173	-94	270	1.70	27	120°	7	193	124	243	27	124	120°
8	180	-90	270	1.80	13	120°	8	200	120	252	13	120	120°
9	187	-86	270	1.90	0	120°	9	207	116	261	0	116	120°
10	194	-82	270	2.00	0	120°	10	214	112	270	0	112	120°
11	201	-78	270	2.10	0	120°	11	221	108	279	0	108	120°
12	208	-74	270	2.20	0	120°	12	228	104	288	0	104	120°
13	215	-70	270	2.30	0	120°	13	235	100	297	0	100	120°
14	222	-66	270	2.40	0	120°	14	242	96	306	0	96	120°
15	229	-62	270	2.50	0	120°	15	249	92	315	0	92	120°
16	236	-58	270	2.60	0	120°	16	256	88	324	0	88	120°
17	243	-54	270	2.70	0	120°	17	263	84	333	0	84	120°
18	250	-50	270	2.80	0	120°	18	270	80	342	0	80	120°
19	257	-46	270	2.90	0	120°	19	277	76	351	0	76	120°
20	264	-42	270	3.00	0	120°	20	284	72	360	0	72	120°
21	271	-38	270	3.10	0	120°	21	291	68	369	0	68	120°
22	278	-34	270	3.20	0	120°	22	298	64	378	0	64	120°
23	285	-30	270	3.30	0	120°	23	305	60	387	0	60	120°
24	292	-26	270	3.40	0	120°	24	312	56	396	0	56	120°
25	299	-22	270	3.50	0	120°	25	319	52	405	0	52	120°
26	306	-18	270	3.60	0	120°	26	326	48	414	0	48	120°
27	313	-14	270	3.70	0	120°	27	333	44	423	0	44	120°
28	320	-10	270	3.80	0	120°	28	340	40	432	0	40	120°
29	327	-6	270	3.90	0	120°	29	347	36	441	0	36	120°
30	334	-2	270	4.00	0	120°	30	354	32	450	0	32	120°
31	341	2	270	4.10	0	120°	31	361	28	459	0	28	120°
32	348	6	270	4.20	0	120°	32	368	24	468	0	24	120°
33	355	10	270	4.30	0	120°	33	375	20	477	0	20	120°
34	362	14	270	4.40	0	120°	34	382	16	486	0	16	120°
35	369	18	270	4.50	0	120°	35	389	12	495	0	12	120°
36	376	22	270	4.60	0	120°	36	396	8	504	0	8	120°
37	383	26	270	4.70	0	120°	37	403	4	513	0	4	120°
38	390	30	270	4.80	0	120°	38	410	0	522	0	0	120°
39	397	34	270	4.90	0	120°	39	417	0	531	0	0	120°
40	404	38	270	5.00	0	120°	40	424	0	540	0	0	120°
41	411	42	270	5.10	0	120°	41	431	0	549	0	0	120°
42	418	46	270	5.20	0	120°	42	438	0	558	0	0	120°
43	425	50	270	5.30	0	120°	43	445	0	567	0	0	120°
44	432	54	270	5.40	0	120°	44	452	0	576	0	0	120°
45	439	58	270	5.50	0	120°	45	459	0	585	0	0	120°
46	446	62	270	5.60	0	120°	46	466	0	594	0	0	120°
47	453	66	270	5.70	0	120°	47	473	0	603	0	0	120°
48	460	70	270	5.80	0	120°	48	480	0	612	0	0	120°
49	467	74	270	5.90	0	120°	49	487	0	621	0	0	120°
50	474	78	270	6.00	0	120°	50	494	0	630	0	0	120°
51	481	82	270	6.10	0	120°	51	501	0	639	0	0	120°
52	488	86	270	6.20	0	120°	52	508	0	648	0	0	120°
53	495	90	270	6.30	0	120°	53	515	0	657	0	0	120°
54	502	94	270	6.40	0	120°	54	522	0	666	0	0	120°
55	509	98	270	6.50	0	120°	55	529	0	675	0	0	120°
56	516	102	270	6.60	0	120°	56	536	0	684	0	0	120°
57	523	106	270	6.70	0	120°	57	543	0	693	0	0	120°
58	530	110	270	6.80	0	120°	58	550	0	702	0	0	120°
59	537	114	270	6.90	0	120°	59	557	0	711	0	0	120°
60	544	118	270	7.00	0	120°	60	564	0	720	0	0	120°
61	551	122	270	7.10	0	120°	61	571	0	729	0	0	120°
62	558	126	270	7.20	0	120°	62	578	0	738	0	0	120°
63	565	130	270	7.30	0	120°	63	585	0	747	0	0	120°
64	572	134	270	7.40	0	120°	64	592	0	756	0	0	120°
65	579	138	270	7.50	0	120°	65	599	0	765	0	0	120°
66	586	142	270	7.60	0	120°	66	606	0	774	0	0	120°
67	593	146	270	7.70	0	120°	67	613	0	783	0	0	120°
68	600	150	270	7.80	0	120°	68	620	0	792	0	0	120°
69	607	154	270	7.90	0	120°	69	627	0	801	0	0	120°
70	614	158	270	8.00	0	120°	70	634	0	810	0	0	120°
71	621	162	270	8.10	0	120°	71	641	0	819	0	0	120°
72	628	166	270	8.20	0	120°	72	648	0	828	0	0	120°
73	635	170	270	8.30	0	120°	73	655	0	837	0	0	120°
74	642	174	270	8.40	0	120°	74	662	0	846	0	0	120°
75	649	178	270	8.50	0	120°	75	669	0	855	0	0	120°
76	656	182	270	8.60	0	120°	76	676	0	864	0	0	120°
77	663	186	270	8.70	0	120°	77	683	0	873	0	0	120°
78	670	190	270	8.80	0	120°	78	690	0	882	0	0	120°
79	677	194	270	8.90	0	120°	79	697	0	891	0	0	120°
80	684	198	270	9.00	0	120°	80	704	0	900	0	0	120°

Tabelle 4 (Fort.)

Table with multiple columns of numerical data and labels such as -13,K,6, 3,K,6, -12,K,6, etc. The table contains a dense grid of numbers and symbols, likely representing a crystallographic data set.

tigkeit der Wasserstoffbrückenbindungen; Bicyclo[2,2,2]octadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3) bildet eine un-symmetrische, Kaliumhydrogenchlormaleat eine symmetrische Wasserstoffbrücke.

Die Gründe hierfür sind folgende:

Während bei der Bicyclo[2,2,2]octadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3) die Wasserstoffbrücke durch ein Carbo-nyl- und ein Hydroxylsauerstoffatom gebildet wird (O-O-Abstand 2,48 Å), sind an der Wasserstoffbrük-kenverbindung des Kaliumhydrogenchlormaleats zwei Hydroxylsauerstoffatome beteiligt. Dazu ist bei letz-terer Verbindung die Acceptoreigenschaft des Sauer-stoffatoms O(2) verstärkt (Hydrogenchlormaleat-ion!), wodurch eine Verkürzung der Wasserstoff-brücke auf 2,4 Å erreicht wird. Deshalb ist hier eine

zentrierte Wasserstoffbrücke möglich, die, wie die Er-fahrung zeigt, erst bei einem O-O-Abstand, der kleiner als 2,45 Å ist, auftritt.

Die Kristallstruktur besteht aus ineinander ver-schränkten, kontinuierlichen Schrauben von Molekü-len, die über intermolekulare Wasserstoffbrücken sta-bilisiert sind. Zwei Moleküle bilden Einheit. Die näch-ste Einheit geht aus der vorigen durch das Symmetrie-element der zweizähligen Schraubenachse hervor. In-folge der Gleitspiegelebene der Raumgruppe ist von zwei nebeneinander laufenden Schrauben die eine Rechtsschraube, die andere eine Linksschraube. So ist optimale Packung der Moleküle im Kristall möglich. Die Spirale der Wasserstoffbrückenbindungen ist durch die punktierte Linie in Fig. 6 dargestellt.

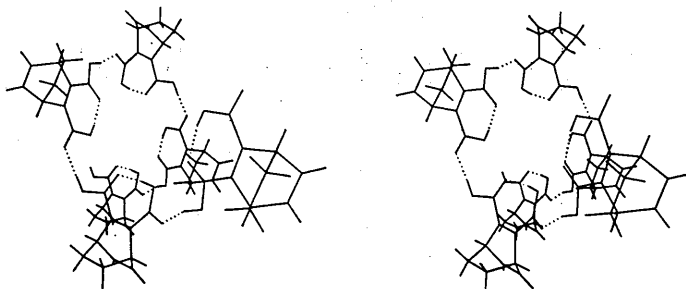


Fig. 6. Stereobild eines Ausschnitts der Molekülschraube entlang der zweizähligen Schraubenachse.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin & Sodafabrik unterstützt. Für die hochherzige Förderung sprechen wir unseren besten Dank aus.

Literatur

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. ORNL-TM305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

COCHRAN, W. & WOOLFSON, M. M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 1.

ELLISON, R. D. & LEVY, H. A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 260.
 ERMER, O. & DUNITZ, J. D. (1968). *Chem. Comm.* p. 567.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.

KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). *ACA Monograph* No. 3. Wilmington: The Letter Shop.

PRINZBACH, H. & DRUCKREY, W. (1968). *Tetrahedron Letters*, 4285.

SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1722

The Crystal Structure of DL-Histidine Hydrochloride Dihydrate

BY I. BENNETT, A. G. H. DAVIDSON, MARJORIE M. HARDING AND ISABELLE MORELLE

Department of Chemistry, University of Edinburgh, West Mains Road, Edinburgh, EH9 3JJ, Scotland

(Received 12 August 1969)

The structure of DL-histidine hydrochloride dihydrate has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data and refined until $R=0.108$ and the standard deviations in bond lengths are ~ 0.01 Å. The crystals are monoclinic, $P2_1/a$, with $a=8.87$, $b=15.30$, $c=8.48$ Å, $\beta=114.5^\circ$. The histidine cation, $C_3N_2H_7^+ \cdot CH_2 \cdot CH(NH_3^+) \cdot COO^-$, is fully extended, with the imidazole group *trans* to the carboxyl group across the C_α - C_β bond; in this and a number of smaller ways the conformation is different from that of the chemically identical cation in L-histidine hydrochloride monohydrate [Donohue & Caron, *Acta Cryst.* (1964) **17**, 1178]. Despite the difference in conformation the bond lengths in the DL- and L-crystals agree very closely.

We have determined the crystal structure of DL-histidine hydrochloride dihydrate (A) so that we can compare the histidine cation here with the histidine group in various other situations. The structure of L-histidine hydrochloride monohydrate is already known (Donohue, Lavine & Rollett, 1956; Donohue & Caron, 1964, subsequently referred to as DC), and also the structure of various metal complexes containing the histidine anion such as (B), bis(histidino)cobalt(II) (Candlin & Harding, 1969; Harding & Long, 1968a; see also the review by Freeman, 1967).

