

Kalium-Kationen, die die im Bereich der aneinanderstossenden Carboxylgruppen noch vorhandenen Lücken ausfüllen. Sie sind in sechsfacher Koordination von Sauerstoffatomen umgeben, das Koordinationspolyeder ist ein stark deformiertes Oktaeder (Fig. 4). Der mittlere Koordinationsabstand beträgt 2,787 Å.

Von Interesse wäre jetzt die Kristallstruktur der *trans*-Cyclohexandicarbonsäure(1,4), die, abgesehen von Gitterkonstanten und Raumgruppe ($a_1 = 5,61$; $a_2 = 8,07$; $a_3 = 9,64$ Å; $\alpha_2 = 72,8^\circ$; $P2_1/c$), noch nicht bekannt ist. Durch Vergleich der Strukturmodelle sollte sich vielleicht ermitteln lassen, ob und welchen Einfluss die Kaliumkationen auf die Form des Moleküls und den Aufbau des Gitters haben. Endgültigen Atomparameter sind in Tabelle 3, und beobachtete und berechnete Strukturparameter sind in Tabelle 4 enthalten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln und für die

Überlassung des Automatischen Einkristalldiffraktometers. Dem Rechenzentrum des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft, dem Rechenzentrum des Hahn-Meitner-Instituts und dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt danken wir für die Durchführung unserer Computer-Berechnungen.

Literatur

- GUPTA, M. P. & SAHU, R. G. (1970). *Acta Cryst.* B26, 61.
 LUGER, P., PLIETH, K. & RUBAN, G. (1970). *Z. Kristallogr.* 132, 236.
 RAO, S. T. & SUNDARALINGAM, M. (1969). *Acta Cryst.* B25, 2509.
 VAN DER HELM, D., GLUSKER, J. P., JOHNSON, C. K., MINKIN, J. A., BUROW, N. E. & PATTERSON, A. L. (1968). *Acta Cryst.* B24, 578.
X-ray 63 Handbook (1963). Univ. of Washington, Univ. of Maryland.

Acta Cryst. (1972). B28, 706

Die Kristallstruktur der *trans*-Cyclohexandicarbonsäure(1,4)

VON P. LUGER, K. PLIETH UND G. RUBAN

Freie Universität Berlin, Institut für Kristallographie, 1 Berlin 33, Takustrasse 6, Deutschland

(Eingegangen am 13. Mai 1971)

The crystal structure of *trans*-cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid has been determined by X-ray analysis. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 5.605$, $b = 8.069$, $c = 9.644$ Å, $\beta = 107.24^\circ$, $Z = 2$. The structure was refined by the method of full-matrix least squares to a final R value of 7.4%. The centres of the two molecules are situated at crystallographic symmetry centres.

Dicarbonsäuren cyclischer Kohlenstoffverbindungen sind seit kurzer Zeit Gegenstand zahlreicher röntgenographischer Untersuchungen (Benedetti, Pedone & Allegra, 1970; Benedetti, Corradini, Pedone & Post, 1969; Benedetti, Corradini & Pedone, 1969; Adman & Margulis, 1968).

Besonderes Interesse fanden die Cyclohexandicarbonsäuren, von denen im vergangenen Jahr sämtliche (1,2)-Säuren geklärt wurden. Uns gelang es zunächst, über die Strukturaufklärung des Mono-Kalium-sesqui-*[trans*-Cyclohexandicarbonsäure (1,4)]-salzes (KRAC 14), das Molekül und das zweifach negativ geladene Anion der *trans*-Cyclohexandicarbonsäure(1,4) (TRAC 14) zu beschreiben (Luger, Plieth & Ruban, 1970, 1972).

Gegenstand dieser Arbeit ist nun die Kristallstruktur der freien (1,4)-Säure.

Experimentelles

Gute Einkristalle sind leicht aus wässriger Lösung durch Einengen zu erhalten.

Tabelle 1. Kristallographische Daten der *trans*-Cyclohexandicarbonsäure (1,4)

| | | | |
|----------------------------------|--|-------------------|--------|
| Bruttoformel: | $C_8H_{12}O_4$ | Molekulargewicht: | 172,18 |
| Dichte: | $\rho_{exp} = (1,34 \pm 0,04)$ g.cm ⁻³ (Schwebemethode) | | |
| | $\rho_x = 1,36$ g.cm ⁻³ ; $Z = 2$ | | |
| Monoklin, Raumgruppe: | $P2_1/c$ C_{2h}^2 | | |
| Gitterkonstanten: | $a = (5,605 \pm 0,004)$ Å | | |
| | $b = (8,069 \pm 0,005)$ | | |
| | $c = (9,644 \pm 0,006)$ | | |
| | $\beta = 107,24 \pm 0,02^\circ$ | | |
| Zellvolumen: | $V = (416,6 \pm 0,5)$ Å ³ | | |
| $F(000) = 184$ | | | |
| Linearer Schwächungskoeffizient: | $\mu = 9,4$ cm ⁻¹ (Cu $K\alpha$) | | |

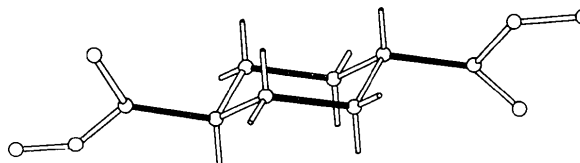


Fig. 1. Doppeltes Gewicht des C-C-Vektors, der den Cyclohexanring mit dem Carboxylkohlenstoffatom verbindet.

Die Kristallformen sind sehr vielfältig, bevorzugt treten säulenförmige Kristalle mit der Hauptwachstumsrichtung [100] auf. Aber auch walmdachförmige und andere sehr flächenreiche Kristalle sind zu beobachten.

Aus orientierenden Drehkristall- und Weissenberg-aufnahmen wurde aus den Intensitätssymmetrien und den Auslöschungen $h0l$ für $l=2n+1$ und $0k0$ für $k=2n+1$ die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (C_{2h}^5) bestimmt. Die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Intensitätsdaten erfolgte mit Ni-gefilterter Cu $K\alpha$ -Strahlung auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Fa. Siemens. Im θ -Bereich zwischen 5 und 70° wurden 783 unabhängige Reflexe nach der Fünfwertmethode gemessen. 9 Reflexe wurden nicht beobachtet. Tabelle 1 zeigt die Kristallographischen Daten.

Strukturbestimmung

Mit allen Intensitätsdaten wurde ein E^2 -Diagramm mit eliminiertem Nullpunkt berechnet. Alle Berechnungen wurden mit dem *X-ray 67 Program System for*

X-ray Crystallography an der Rechenanlage IBM-360/67 des Instituts für Informatik der Technischen Universität Berlin durchgeführt.

Da nur zwei Moleküle in der Elementarzelle vorkommen, muss das Molekül wegen der Raumgruppensymmetrie ein Symmetriezentrum besitzen. Hierfür kommt wegen der (1,4)-Stellung der Carboxylgruppen nur der Mittelpunkt des Cyclohexanringes in Frage.

Nahm man die übliche Sesselform des Cyclohexanringes an, so musste im E^2 -Diagramm nach drei Nahvektoren der Länge 1,54 Å, die den Tetraederwinkel einschliessen, gesucht werden. Leider wurden mehr als drei Maxima entdeckt, die den Vektoren mit den gesuchten Eigenschaften entsprachen, so dass das Problem noch nicht eindeutig lösbar war.

Durch die Annahme einer äquatorialen Stellung der Carboxylgruppen, die durch die Untersuchung an KRAC 14 berechtigt war, und die Interpretation des stärksten 1,54 Å langen Vektors als Koinzidenz einer C-C-Ringbindung mit der parallelen Bindung zwischen Cyclohexanring und dem Carboxylkohlenstoffatom (Fig. 1), konnte schliesslich der richtige Strukturvorschlag ausgewählt werden.

Tabelle 2. Endgültige fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturparameter (mit Standardabweichungen in Klammern)

| Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter $\times 10^4$. (Bei Wasserstoffatomen isotrope B -Werte [\AA^2].) | | | | | | | | | |
|--|-----------|-----------|----------|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | X | Y | Z | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
| C(1) | -1949 (8) | -1272 (5) | -563 (4) | 409 (19) | 194 (8) | 59 (4) | -111 (10) | -28 (7) | 13 (4) |
| C(2) | -606 (8) | -1099 (6) | 1066 (4) | 408 (19) | 233 (9) | 57 (4) | -129 (10) | -20 (7) | 22 (5) |
| C(3) | 1982 (7) | -371 (5) | 1346 (3) | 328 (19) | 169 (7) | 56 (4) | -24 (8) | -11 (6) | 1 (4) |
| C(7) | 3274 (7) | -184 (5) | 2960 (3) | 319 (16) | 156 (6) | 61 (4) | -20 (8) | -15 (6) | 4 (4) |
| O(1) | 2370 (5) | -715 (4) | 3884 (2) | 400 (15) | 289 (7) | 57 (3) | -119 (7) | -13 (5) | 15 (4) |
| O(2) | 5432 (5) | 538 (4) | 3279 (3) | 380 (14) | 297 (7) | 66 (3) | -125 (7) | -23 (5) | 15 (4) |
| H(10) | 625 (8) | 58 (6) | 438 (5) | 15,9 (33) \AA^2 | | | | | |
| H(11) | 357 (8) | 181 (5) | 69 (4) | 2,8 (10) | | | | | |
| H(12) | 110 (9) | 233 (7) | 106 (5) | 4,5 (12) | | | | | |
| H(21) | 57 (8) | 228 (6) | -149 (5) | 3,4 (10) | | | | | |
| H(22) | 172 (8) | 34 (6) | -148 (5) | 3,4 (11) | | | | | |
| H(32) | -330 (9) | 142 (6) | -89 (5) | 4,8 (12) | | | | | |

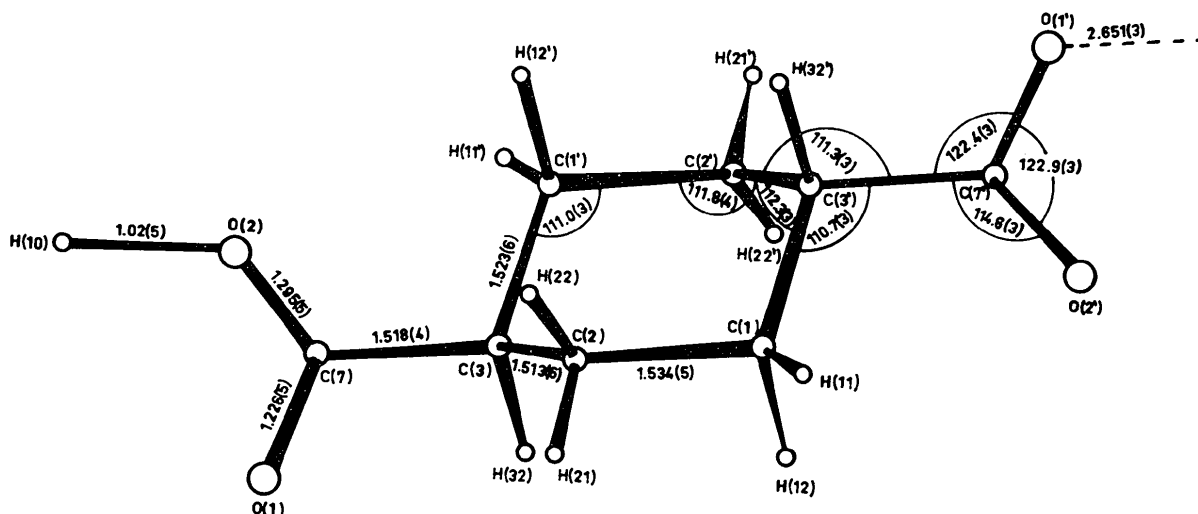


Fig. 2. Bindungslängen und -winkel (in Klammern die Standardabweichungen bezogen auf die letzte angegebene Stelle).

Verfeinerungen

Die nun routinemässig durchgeführten Verfeinerungen mit dem least-squares Programm *ORFLS* des *X-ray 67 Program Systems for X-ray Crystallography* führten zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temper-

Tabelle 3. Liste der beobachteten und berechneten Struktur Faktoren

| h | k | l | F _o | F _c | R |
|-----|---|---|----------------|----------------|---|
| 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 1 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 4 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 6 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 7 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 8 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 9 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 10 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 11 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 12 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 14 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 15 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 16 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 17 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 18 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 19 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 20 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 21 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 26 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 27 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 28 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 29 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 30 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 31 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 32 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 33 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 34 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 35 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 36 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 37 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 38 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 39 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 40 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 41 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 42 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 43 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 44 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 45 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 46 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 47 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 48 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 49 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 50 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 51 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 52 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 53 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 54 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 55 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 56 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 57 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 58 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 59 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 60 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 61 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 62 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 63 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 64 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 65 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 66 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 67 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 68 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 69 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 70 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 71 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 72 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 73 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 74 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 75 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 76 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 77 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 78 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 79 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 80 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 81 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 82 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 83 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 84 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 85 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 86 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 87 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 88 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 89 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 90 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 91 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 92 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 93 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 94 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 95 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 96 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 97 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 98 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 99 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 100 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |

aturfaktoren zu einem *R*-Wert von 11,4%. Einer mit diesem Strukturmodell berechneten Differenzsynthese konnten alle Wasserstoffe entnommen werden, die in die weiteren Verfeinerungen eingeschlossen wurden, allerdings nur mit isotropen Temperaturfaktoren. Nach Konvergenz aller Parameter betrug der endgültige *R*-Wert 7,4%. Tabelle 2 zeigt die endgültigen fraktionellen Atomkoordinaten und Temperaturparameter und Tabelle 3 die beobachteten und berechneten Struktur Faktoren.

Diskussion der Struktur

(a) Das Molekül

Bindungsverhältnisse (Fig. 2) und Molekülform (Fig. 3) sind im Wesentlichen identisch mit denen, die am Molekül in der Kaliumsalzverbindung festgestellt wurden. So ist das Molekül zentrosymmetrisch mit sesselförmigem Cyclohexanring und äquatorial daran gebundenen Carboxylgruppen. Der Mittelwert der C-C-Bindungslänge liegt bei 1,522 (5) Å (in Klammern die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle), beim KRAC 14 betrug er 1,523 (5) Å. Der entsprechende Wert der mittleren CH-Bindung beträgt 1,09 (6) Å (KRAC 14: 1,03 (7) Å), die C-O-Bindungslängen sind 1,295 (5) und 1,226 (5) Å (KRAC 14: 1,321 (4) und 1,208 (4) Å). Der Mittelwert der C-C-C-Bindungswinkel ist 111,4 (4)° (KRAC 14: 111,1 (4)°).

Die von Rao & Sundaralingam (1969) beim Cyclohexylammoniumchlorid festgestellte Abweichung vom idealen Tetraederwinkel kann hier auch bestätigt werden. Der Mittelwert der Bindungswinkel am Ring, bei dem Wasserstoffatome beteiligt sind, liegt bei 109 (4)° (KRAC 14: 109 (5)°).

Bis auf die geringfügigen Unterschiede in den C-O-Bindungen sind die Moleküle im Kristall der freien Säure sowohl hinsichtlich der Bindungslängen als auch in Bezug auf das kristallographisch wirksame Symmetriezentrum im Ringmittelpunkt gleich denen im Kaliumsalzkristall, so dass die bei der Untersuchung am KRAC 14 aufgeworfene Frage, ob der Einbau von Kaliumkationen in das Kristallgitter einen Einfluss auf die Molekülkonformation hat, zu verneinen ist.

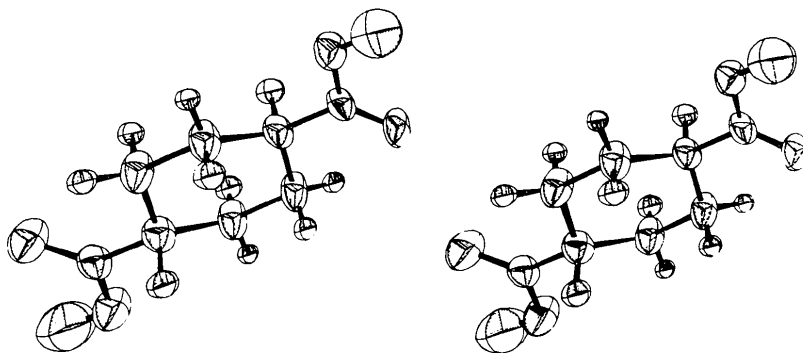


Fig. 3. Stereoskopisches Bild des Moleküls.

(b) Die Kristallstruktur

Die Kristallstruktur (Fig. 4) ist von Molekülketten, die von Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, bestimmt. Der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen von 2,651 (3) Å entspricht dem in ähnlichen Fällen gefundenen Brückenabstand. Auffällig ist das übergrosse thermische Schwingungsellipsoid des Carboxylwasserstoffatoms, das bei anderen Cyclohexandicarbonsäuren ebenfalls auftritt. Neben dem typischen Wasserstoffbrückenabstand von ca. 2,6 Å ist dieses übergrosse Schwingungsellipsoid ein sicheres Indiz für das Vorliegen einer solchen Bindung. Fig. 5 zeigt eine Folge von Molekülen, die durch das grosse Schwingungsellipsoid des Brückenwasserstoffatoms verkettet sind. Es resultiert vermutlich aus der schlechten Lokalisierbarkeit dieses Atoms, das längs des Brückenvektors starke Schwingungen ausführen dürfte. Bezeichnet man das um (0,0,0) gelegene Molekül mit $M_1(0,0,0)$, das aus der Gleitspiegelebene resultierende um $(0,0,\frac{1}{2})$ gelegene mit $M_2(0,0,\frac{1}{2})$, so kann man eine Schicht des Kristallgitters durch zwei Molekülketten K_1 und K_2 beschreiben, wobei K_1 aus Molekülen der Form $M_1(i,0,i)$ $i=0, \pm 1, \pm 2, \dots$, K_2 aus Molekülen der Form $M_2(i,0,i+\frac{1}{2})$ $i=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ besteht (Fig. 4). Das vollständige Gitter ergibt sich durch Anordnung dieser Schichten in einfache Translationsperioden in b -Richtung.

Die Ketten K_1 und K_2 haben keinerlei Verbindung miteinander. Dadurch unterscheidet sich die Struktur der 1,4-Säure wesentlich von der des Kaliumsalzes, bei der auch zwei Ketten zu beobachten waren, die aber Verbindung durch ein drittes Molekül hatten. Der Einbau von Kalium-Kationen in das Gitter der freien

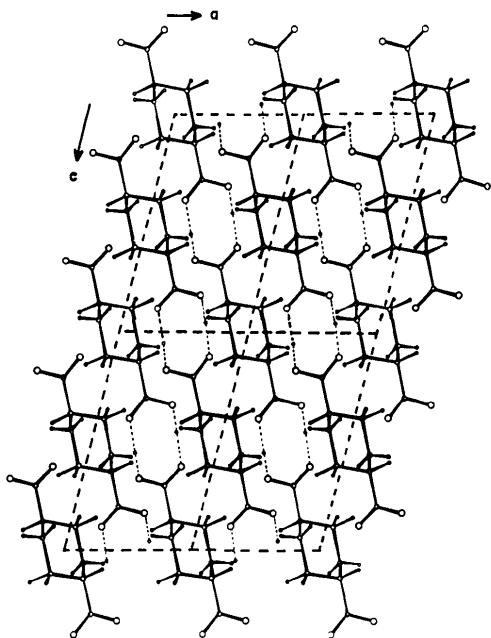


Fig. 4. Schematische Darstellung der Kristallstruktur. Die b -Achse steht senkrecht auf der Zeichenebene.

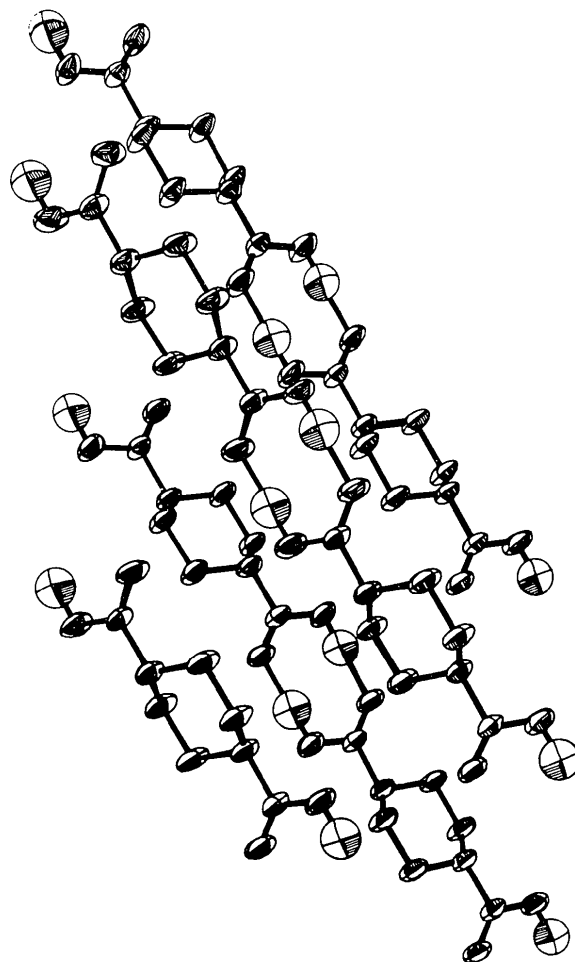


Fig. 5. Zur Kettenstruktur des Kristallgitters: Molekülketten, die durch das Brückenwasserstoffatom verbunden sind. Blick in b -Richtung.

Säuren bewirkt also die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes.

Übersicht über die bisher röntgenographisch bestimmten Cyclohexandicarbonsäuren

Aus der Gegenüberstellung von Ergebnissen aus sechs Kristallstrukturanalysen an Cyclohexandicarbonsäuren (Tabelle 4) ist zu entnehmen, dass in allen diesen Fällen die mittleren C-C-Bindungslängen im Cyclohexanring übereinstimmen. Keines der Resultate weicht signifikant vom Durchschnittswert 1,527 (5) Å ab. Dagegen zeigen die Valenzwinkel an den zur Sesselform verknüpften Kohlenstoffatomen mit 111,0 (3)° eine zwar geringe, aber doch signifikante Vergrößerung gegenüber dem theoretischen Wert von 109,5° für sp^3 -Bindungstetraeder. Weitergehende Aussagen können im Hinblick auf die naturgemäss grösseren Standardabweichungen bei den Wasserstofflagen nicht gemacht werden. Die Carboxylgruppen zeigen in fünf Fällen recht gute Übereinstimmung in den mittleren Bin-

Tabelle 4. Vergleich der Mittelwerte von Bindungslängen und Valenzwinkeln in Cyclohexandicarbonsäuren verschiedener Konformation

| Konformation | <i>cis</i> -(1,2) | <i>trans</i> -(1,2) (opt.akt.) | <i>trans</i> -(1,2) (Racemform) | <i>trans</i> -(1,2) (Racemform) | <i>trans</i> -(1,4) | K-Salz | Durchschnittswerte |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| Kurzbezeichnung | CISC 12 | +TRAC 12 | ±TRAC 12 | ±TRAC 12 | TRAC 14 | KRAC 14 | |
| Quelle | Benedetti <i>et al.</i> (1970) | Benedetti <i>et al.</i> (1969) | Benedetti <i>et al.</i> (1969) | Eig. Arbeit (unveröff.) | Luger <i>et al.</i> (1972) | Luger <i>et al.</i> (1970) | |
| Cyclohexanring | | | | | | | |
| C-C | 1,526 (4) | 1,531 (8) | 1,534 (4) | 1,526 (5) | 1,522 (5) | 1,523 (5) | 1,527 (5) |
| C-H | 1,05 (10) | 1,09 (8) | 1,09 (7) | 1,10 (7) | 1,09 (6) | 1,03 (7) | 1,08 (7) |
| ∠C-C-C | 111,6 (3) | 110,4 (5) | 110,9 (3) | 110,7 (3) | 111,4 (3) | 111,1 (4) | 111,0 (3) |
| ∠C-C-H bzw. ∠H-C-H | } 110 (4) | | | | 109 (4) | 109 (5) | 109 (5) |
| Carboxylgruppe | | | | | | | |
| C-C | 1,510 (4) | 1,518 (8) | 1,516 (4) | 1,508 (4) | 1,518 (4) | 1,515 (5) | 1,514 (5) |
| C-O | { 1,314 (4) | 1,271 (8)* | 1,314 (4) | 1,314 (4) | 1,295 (5) | 1,321 (4) | 1,310 (5)* |
| | { 1,298 (4) | 1,259 (8)* | | | | | |
| C=O | { 1,212 (4) | 1,248 (8)* | 1,209 (4) | 1,218 (4) | 1,226 (5) | 1,208 (4) | 1,217 (5)* |
| | { 1,239 (4) | 1,254 (8)* | | | | | |
| O-H | 0,87 (5) | | | | 1,02 (5) | 0,99 (7) | 0,92 (6) |
| | | | | | | 0,79 (7) | |
| ∠O-C-O | { 123,3 (3) | 122,1 (5) | 123,3 (3) | 122,8 (3) | 122,9 (3) | 122,5 (4) | 123,0 (3) |
| | { 123,5 (3) | 123,9 (5) | | | | 123,2 (2) | |

* Im Durchschnittswert unberücksichtigt.

bindungsängen und Valenzwinkeln, während die optisch-aktive Form der *trans*-(1,2)-Säure deutlich aus den Rahmen fällt und deshalb bei der Ermittlung der Durchschnittswerte nicht berücksichtigt wurde. Zunächst können zwei von einander signifikant unterscheidbare C-O-Bindungsängen festgestellt werden; der kleinere Wert 1,217 (5) Å entspricht einer Doppelbindung C=O, während der grössere Wert von 1,310 (4) Å für eine reine Einfachbindung C-O zu klein ist. Auch der Abstand des Carboxyl-Kohlenstoffatoms vom Ring-Kohlenstoffatom ist mit 1,514 (5) Å signifikant kleiner, als der, der einer reinen C-C-Einfachbindung entsprechen würde. Die Schlussfolgerung, dass *sp*³-Hybridkonfigurationen und *p*-*π*-Bindungen hierbei eine Rolle spielen dürften, wird auch durch den auffallend stark aufgeweiteten O-C-O-Valenzwinkel von 123,0 (3)° gestützt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns das Automatische Einkristalldiffraktometer und Sachmittel zur Verfügung stellte. Dem Insti-

tut für Informatik der Technischen Universität Berlin danken wir für die Durchführung umfangreicher Computer-Berechnungen.

Literatur

- ADMAN, E. & MARGULIS, T. N. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4517.
 BENEDETTI, E., CORRADINI, P. & PEDONE, C. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4075.
 BENEDETTI, E., CORRADINI, P., PEDONE, C. & POST, B. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4072.
 BENEDETTI, E., PEDONE, C. & ALLEGRA, G. (1970). *J. Phys. Chem.* **74**, 512.
 LUGER, P., PLIETH, K. & RUBAN, G. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 236.
 LUGER, P., PLIETH, K. & RUBAN, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 699.
 RAO, S. T. & SUNDARALINGAM, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2509.
X-Ray 67 Program System for X-ray Crystallography (1967), Univ. of Washington, Seattle and Univ. of Maryland, College Park.