

101. Strukturen der mittleren Ringverbindungen
IV. 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid,
trikline Modifikation^{1) 2)}

von **Effi Huber-Buser** und **J. D. Dunitz**

(5. III. 60)

PLATTNER & HULSTKAMP³⁾ haben die beiden Stereoisomeren des 1,6-Diaminocyclodecan-dihydrochlorids dargestellt und mit α bzw. β bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wurde das α -Isomer röntgenanalytisch untersucht.

1. Herstellung der Kristalle. – Einer möglichst konzentrierten Äthanol-Wasser-Lösung des α -Dihydrochlorids wurde im Exsikkator mit Calciumoxyd durch Diffusion langsam das Wasser entzogen und durch ein Äthanol-Butanol-Gemisch ersetzt. Auf diese Art erhielt man für Röntgenanalysen geeignete Kristalle zweier Modifikationen. Die monoklinen Nadeln konnten von den triklinen rhomboidförmigen Platten unter dem Mikroskop aussortiert werden.

2. Dimensionen der Einheitszellen. – *Trikliner Kristall:*

$$\begin{array}{lll} a = 9,020 \pm 0,020; & b = 6,191 \pm 0,025; & c = 6,199 \pm 0,025 \text{ \AA} \\ \alpha = 96^\circ 42' \pm 10'; & \beta = 99^\circ 17' \pm 10'; & \gamma = 108^\circ 07' \pm 10' \\ V = 319,5 \text{ \AA}^3; & D_m = 1,242 \text{ g/cm}^3; & D_x = 1,264 \text{ g/cm}^3; \quad Z = 1^4) \end{array}$$

Raumgruppe: P 1 oder P 1 (die letztere wurde durch die nachfolgende Analyse bestätigt).

Monokliner Kristall:

$$\begin{array}{lll} a = 8,77 \pm 0,04; & b = 11,33 \pm 0,05; & c = 6,48 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \beta = 93^\circ 20' \pm 10'; & V = 643 \text{ \AA}^3; & D_x = 1,26 \text{ g/cm}^3; \quad Z = 2 \end{array}$$

Systematische Auslöschungen: h0l mit $l \neq 2n$; 0k0 mit $k \neq 2n$.

Raumgruppe: P 2₁/c (C_{2h}²). Molekularsymmetrie: Zentrum ($\bar{1}$).

Da die Molekeln im monoklinen Kristall ein Symmetriezentrum besitzen, musste es sich beim α -1,6-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid um das *trans*-Isomere handeln. Schon die röntgenographischen Voruntersuchungen führten somit zur Bestimmung der bisher unbekanntenen Konfiguration der Verbindung.

Sämtliche Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf Präzessions-Aufnahmen unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) sowie Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) bestimmt. Die angegebenen Fehler sind geschätzte Standardabweichungen.

Da die trikline Form nur eine Molekel pro Zelle und zwei relativ kurze Achsen besitzt, war zu erwarten, dass sich ihre RÖNTGEN-Strukturanalyse einfacher gestalten werde als diejenige des monoklinen Kristalles. Die folgenden Ausführungen werden sich nur auf die trikline Modifikation beziehen. Über die Untersuchungen der monoklinen Form des α -(*trans*-)Isomeren und des β -Isomeren werden wir später berichten.

3. Intensitätsmessungen. – Sämtliche Intensitätsdaten wurden durch Aufnahmen auf der Präzessionskamera (Mo-K α -Strahlung) gewonnen. Durch die Wahl verschiedener Belichtungs-

¹⁾ II: R. F. BRYAN & J. D. DUNITZ, *Helv.* 43, 3 (1960).

²⁾ III: J. D. DUNITZ & H. M. M. SHEARER, *Helv.* 43, 18 (1960). Auf die Publikationen ¹⁾ und ²⁾ wird im Text mit II bzw. III verwiesen.

³⁾ PL. A. PLATTNER & J. HULSTKAMP, *Helv.* 27, 220 (1944).

⁴⁾ Die Abkürzungen D_m , D_x und Z entsprechen den in den Structure Reports verwendeten und bedeuten: gemessene Dichte, berechnete Dichte und Anzahl Molekeln pro Zelle.

zeiten konnte ein Intensitätsbereich von ca. 1000:1 erfasst werden. Für den jetzigen Stand der Analyse wurden die Intensitäten der Reflexionen der $hk0$ - und $h0l$ -Ebenen mit Hilfe des von der Firma JOYCE & LÖEBL hergestellten «Double beam Recording Microdensitometer» bestimmt.

Die gemessenen Intensitäten wurden noch mit den normalen Korrekturen des LORENTZ- und Polarisations-Faktors versehen und in die relativen Amplitudenwerte umgewandelt. Diese sind später durch Vergleich mit den berechneten Struktur Faktoren auf einen absoluten Maßstab gebracht worden.

Auf das Anbringen von Absorptionskorrekturen wurde verzichtet, da der für die Aufnahmen verwendete Kristall annähernd die Form eines Würfels mit einer Kantenlänge von 0,35 mm hatte und der Wert des linearen Absorptionskoeffizienten klein ist ($\mu_{M0} = 4,9 \text{ cm}^{-1}$).

4. Strukturanalyse. – Die Strukturanalyse wurde mit den zwei PATTERSON-Projektionen $P(uv)$ und $P(uw)$ begonnen. Als Koeffizienten wurden die Quadrate der relativen Strukturamplituden, auf welche nochmals die LORENTZ- und Polarisations-Faktoren als Zuspitzungsfunktion angewandt worden waren, verwendet. In den erhaltenen Projektionen konnten die Chlor-Chlor-Vektoren erkannt werden. Durch die Superpositionsmethode⁵⁾ war es möglich, die restlichen Atomlagen zu erkennen. Danach konnte ein zentrosymmetrisches Modell des Ringes gebaut werden, das dem in Fig. 1 dargestellten im wesentlichen entsprach.

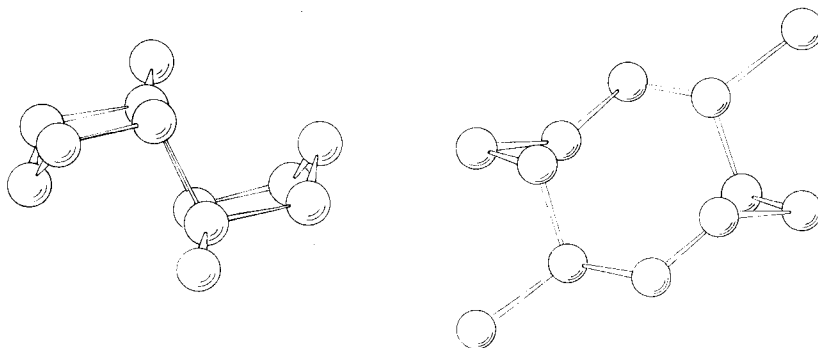


Fig. 1. Zwei Gerüstansichten

Eine Berechnung der Struktur Faktoren⁶⁾ für die aus den PATTERSON-Synthesen hergeleitete Struktur ergab die R-Werte von 0,16 und 0,25 für die $hk0$ - bzw. $h0l$ -Reflexionen. Die erhaltene Struktur wurde durch eine Serie von $(F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}})$ FOURIER-Synthesen verfeinert. Dies führte schliesslich zu den in Tab. 1 angegebenen Koordinaten und zu isotropen B-Werten von $3,1 \text{ \AA}^2$ für Chlor und $3,4 \text{ \AA}^2$ für Kohlenstoff und Stickstoff. Wie die zuletzt ausgeführte Differenzsynthese zeigt (vgl. Fig. 2), entspricht die Annahme eines isotropen Temperaturfaktors für Chlor nicht den Tatsachen. Bei einer später auszuführenden dreidimensionalen Verfeinerung der Koordinaten muss somit ein anisotroper Temperaturfaktor verwendet werden.

Fig. 2 zeigt auch, dass der Hauptanteil der restlichen Elektronendichte den vorhandenen Wasserstoffatomen zuzuschreiben ist. Diese waren in den der Synthese zugrunde liegenden $F_{\text{ber.}}$ -Werten nicht eingeschlossen. Die Lagen der eingezeichneten

⁵⁾ M. J. BUEGER, Vector Space, Wiley, New York & London 1959.

⁶⁾ Eine erste ungefähre Bestimmung eines isotropen Temperatur- sowie Maßstabfaktors nach der Methode von WILSON ergab für die Temperaturfaktorkonstante B einen Wert von $2,5 \text{ \AA}^2$. Wie sich später zeigte, war dieser Wert zu klein.

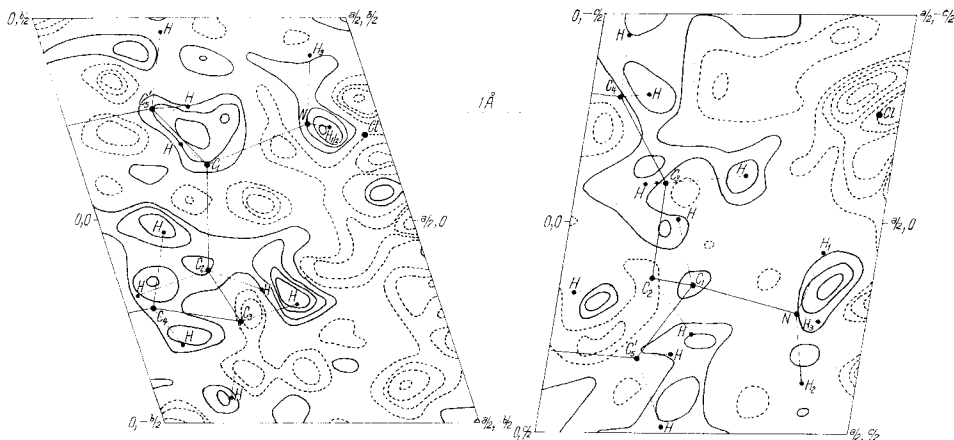


Fig. 2. FOURIER-Differenz-Synthesen, ab- und ac-Ebenen
Die Abstände zwischen den Kurven gleicher Elektronendichte entsprechen $0,25 e/\text{\AA}^2$

Tabelle 1. Atom-Koordinaten
Ursprung der Koordinatensysteme: Symmetriezentrum der Molekel

A) Triklone Kristall-Koordinaten				Kartesische molekulare Koordinaten in \AA (vgl. Fig. 4)					
	x/a	y/b	z/c	X	Y	Z			
Cl	0,4720	0,2127	-0,2587						
N	0,3851	0,2381	0,2181	0,6254	-3,0325	-1,1462			
C 1	0,2030	0,1470	0,1490	0,5488	-1,6365	-0,5256			
C 2	0,1440	-0,1230	0,1310	-0,5855	-1,6386	0,5641			
C 3	0,1444	-0,2486	-0,0946	-1,9609	-1,3592	-0,0190			
C 4	0,0408	-0,2113	-0,2987	-2,1622	-0,0238	-0,7441			
C 5	-0,1432	-0,2767	-0,3180	-1,9387	1,3206	0,0185			
<i>Transformation der Basisvektoren des triklinen Koordinatensystems ins molekulare kartesische:</i>									
(1,0,0) \rightarrow (-3,2428; -7,7243; -3,3424 \AA)									
(0,1,0) \rightarrow (4,6773; 1,8478; -3,6113 \AA)									
(0,0,1) \rightarrow (3,4871; -2,2823; 4,5893 \AA)									
<i>B) Angenommene Kristall-Koordinaten der H-Atome (Man vergleiche mit Fig. 2 und 5)</i>									
		x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c	
C 1	H _z	0,1696	0,1896	-0,0152	C 5	H _z	-0,1931	-0,4623	-0,3151
	H _y	0,0237	-0,1834	0,1667		H _y	-0,1967	-0,2597	-0,4849
C 2	H _z	0,1092	-0,4349	-0,0914	N	H 1	0,4125	0,2301	0,0681
	H _y	0,2682	-0,2019	-0,1176		H 2	0,4122	0,2303	0,3793
C 3	H _z	0,0611	-0,3045	-0,4472		H 3	0,4297	0,4096	0,2309
	H _z	0,0885	-0,0285	-0,3138					

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete F-Werte der *hk0*- und *h0l*-Reflexionen
 Die eingeklammerten Werte sind Grenzwerte von der Beobachtung nicht mehr zugänglichen Reflexionen. Sie wurden bei der Differenzsynthese ausgeschlossen.

h k l	F _{beob.}	F _{ber.}	h k l	F _{beob.}	F _{ber.}	h k l	F _{beob.}	F _{ber.}
1 0 0	4,1	- 4,1	- 8 4 0	11,4	11,2	- 8 0 2	(4,4)	- 3,7
2 0 0	19,5	22,4	- 7 4 0	5,1	- 4,7	- 7 0 2	(7,0)	6,3
3 0 0	34,3	22,4	- 6 4 0	5,2	- 8,4	- 6 0 2	(4,1)	1,1
4 0 0	(3,2)	- 36,6	- 5 4 0	5,1	- 9,3	- 5 0 2	(8,8)	8,8
5 0 0	(3,6)	- 1,2	- 4 4 0	5,3	9,3	- 4 0 2	9,6	-10,7
6 0 0	9,0	3,9	- 3 4 0	5,6	- 6,4	- 3 0 2	15,2	15,8
7 0 0	(4,3)	0,2	- 2 4 0	17,2	17,8	- 2 0 2	27,8	-29,8
8 0 0	(4,2)	3,5	- 1 4 0	11,2	- 9,6	- 1 0 2	27,7	29,0
9 0 0	(4,1)	- 2,5	0 4 0	13,1	12,6	0 0 2	41,9	-44,5
			1 4 0	4,1	- 4,8	1 0 2	16,0	16,6
			2 4 0	3,7	2,9	2 0 2	17,5	-18,1
			3 4 0	(3,8)	- 0,6	3 0 2	8,4	8,6
			4 4 0	7,0	- 5,1	4 0 2	5,0	- 6,0
			5 4 0	4,1	1,2	5 0 2	(4,1)	- 1,1
						6 0 2	7,9	- 8,3
						7 0 2	(4,4)	1,4
-11 1 0	5,1	- 4,7						
-10 1 0	6,5	- 6,5						
- 9 1 0	3,3	- 3,3						
- 8 1 0	10,2	-10,1						
- 7 1 0	3,8	3,3						
- 6 1 0	3,7	- 3,4						
- 5 1 0	7,7	7,9						
- 4 1 0	21,1	-21,5	- 7 5 0	4,7	- 4,8			
- 3 1 0	(2,6)	0,6	- 6 5 0	(4,0)	- 1,8			
- 2 1 0	25,7	-26,7	- 5 5 0	(3,9)	- 3,1	-10 0 3	6,3	- 5,3
- 1 1 0	15,4	13,5	- 4 5 0	8,3	7,1	- 9 0 3	4,5	- 4,0
0 1 0	22,9	23,6	- 3 5 0	3,8	2,4	- 8 0 3	7,8	- 8,0
1 1 0	11,8	-12,6	- 2 5 0	5,4	6,4	- 7 0 3	13,0	-12,2
2 1 0	26,0	26,3	- 1 5 0	8,5	- 8,3	- 5 0 3	8,8	- 6,6
3 1 0	15,0	-15,6	0 5 0	8,9	8,1	- 4 0 3	3,7	- 2,1
4 1 0	21,6	20,5	1 5 0	7,5	- 8,4	- 3 0 3	6,3	4,6
5 1 0	6,0	- 6,4	2 5 0	11,7	11,4	- 2 0 3	8,9	6,8
6 1 0	6,5	- 7,4	3 5 0	4,8	- 4,9	- 1 0 3	(3,1)	0,2
7 1 0	4,6	- 5,1	4 5 0	6,7	6,3	0 0 3	3,3	- 1,9
8 1 0	8,1	8,2				1 0 3	3,7	3,7
						2 0 3	9,7	8,9
						3 0 3	(3,9)	- 2,6
						4 0 3	7,8	7,7
						5 0 3	14,6	-13,7
						6 0 3	7,2	6,1
						7 0 3	7,8	- 6,9
						8 0 3	6,9	5,1
-11 2 0	4,8	- 3,7	- 9 6 0	5,2	5,7			
-10 2 0	(4,0)	- 0,4	- 8 6 0	8,4	- 7,2			
- 9 2 0	(4,0)	2,5	- 7 6 0	(4,0)	- 1,1			
- 8 2 0	14,2	-11,5	- 6 6 0	7,8	- 8,1			
- 7 2 0	(3,8)	4,1	- 5 6 0	5,7	- 3,8			
- 6 2 0	6,6	- 8,3	- 4 6 0	4,7	- 1,8			
- 5 2 0	9,4	-10,6	- 3 6 0	5,7	- 5,3			
- 4 2 0	9,3	0,6	- 2 6 0	5,7	- 6,1			
- 3 2 0	15,6	-10,0	- 1 6 0	(4,1)	- 1,5			
- 2 2 0	31,9	17,8	0 6 0	4,7	- 3,7	- 7 0 4	7,2	- 7,0
- 1 2 0	10,8	17,8	1 6 0	(4,1)	0,5	- 6 0 4	(4,3)	- 2,0
0 2 0	53,8	-31,9	2 6 0	(4,0)	1,7	- 5 0 4	10,4	- 8,3
1 2 0	13,3	12,1	3 6 0	(4,0)	- 1,4	- 4 0 4	10,7	11,2
2 2 0	5,2	-54,3	4 6 0	5,8	4,1	- 3 0 4	6,2	- 6,3
3 2 0	14,6	10,7				- 2 0 4	18,2	18,3
4 2 0	4,8	- 7,1				- 1 0 4	23,9	-23,4
5 2 0	4,8	14,8				0 0 4	8,1	8,4
6 2 0	3,8	4,1	- 6 7 0	4,6	- 3,0	1 0 4	12,9	-12,5
7 2 0	4,1	- 3,0	- 5 7 0	(4,0)	2,0	2 0 4	12,6	12,6
8 2 0	(4,0)	- 5,1	- 4 7 0	7,0	- 5,7	3 0 4	(4,2)	1,5
9 2 0	4,7	- 2,2	- 3 7 0	(4,0)	0,6	4 0 4	7,5	6,5
			- 2 7 0	(4,0)	- 4,4	5 0 4	(4,4)	- 1,4
			- 1 7 0	7,1	- 5,8	6 0 4	5,3	2,5
			0 7 0	(4,0)	- 3,4			
			1 7 0	8,3	3,8			
-10 3 0	5,2	- 5,3				- 7 0 5	10,5	- 9,7
- 9 3 0	4,7	- 5,3				- 6 0 5	(4,0)	3,1
- 8 3 0	4,6	5,2				- 5 0 5	(4,3)	- 0,6
- 7 3 0	(3,9)	1,4	- 9 0 1	6,8	- 6,3	- 4 0 5	6,9	7,4
- 6 3 0	4,3	4,2	- 8 0 1	8,1	8,6	- 3 0 5	(4,0)	- 3,1
- 5 3 0	(3,6)	- 0,6	- 7 0 1	10,5	-10,6	- 2 0 5	5,8	- 5,7
- 4 3 0	(4,0)	1,7	- 6 0 1	13,5	12,9	- 1 0 5	10,0	-10,1
- 3 3 0	3,2	0,1	- 5 0 1	16,7	-17,9	0 0 5	7,9	- 8,0
- 2 3 0	(3,0)	1,1	- 4 0 1	11,1	-10,6	1 0 5	(4,0)	0,6
- 1 3 0	(3,0)	0,6	- 3 0 1	18,2	-18,3	2 0 5	(4,3)	0,2
0 3 0	22,4	-22,3	- 2 0 1	6,0	- 4,4	3 0 5	8,5	7,6
1 3 0	13,0	11,7	- 1 0 1	23,0	22,8	4 0 5	6,9	- 6,0
2 3 0	12,6	-13,6	0 0 1	15,3	15,0	5 0 5	5,8	- 6,6
3 3 0	14,5	-14,5	1 0 1	12,9	-14,0	6 0 5	7,8	- 6,5
4 3 0	13,6	-12,1	2 0 1	13,6	-13,5			
5 3 0	(3,9)	- 2,0	3 0 1	(3,2)	0,1			
6 3 0	6,7	- 7,6	4 0 1	(3,6)	- 3,9			
			5 0 1	18,5	20,0	- 5 0 6	7,8	7,8
			6 0 1	8,7	- 8,2	- 4 0 6	(4,5)	- 2,7
			7 0 1	11,7	12,3	- 3 0 6	7,8	8,0
			8 0 1	6,3	- 5,8	- 2 0 6	11,2	-11,1
			9 0 1	5,1	5,3	- 1 0 6	8,6	7,7
						0 0 6	5,2	- 5,3
						1 0 6	8,3	7,6
						2 0 6	4,5	- 2,6
						3 0 6	(4,0)	0,8
						4 0 6	5,8	- 3,2

Wasserstoffatome wurden unter der Annahme einer C_{2v} -Symmetrie der vier Kohlenstoffbindungen bei einem festen Winkel für $H-C-H$ von 104° und einer Bindungslänge für $C-H$ von $1,1 \text{ \AA}$ berechnet. Die Wasserstoffatome der NH_3^+ -Gruppe wurden als auf den Verbindungsgeraden zu den drei nächstliegenden Chloratomen mit einem Abstand für $N-H$ von 1 \AA liegend angenommen. Diese Anordnung entspricht einer annähernd gestaffelten Lage um die $Cl-N$ -Bindung. Die so erhaltenen Wasserstoffkoordinaten sind in Tab. 1 B aufgeführt.

Die Einschliessung der Wasserstoffbeiträge in den Strukturfaktorwerten ergibt eine beträchtliche Verbesserung der Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten F -Werten. Die in Tab. 1 A gegebenen Koordinaten (ohne Wasserstoffbeiträge) führen zu einem R -Wert von 0,12 und 0,11 für die $hk0$ - bzw. $h0l$ -Reflexionen. Bei Berücksichtigung der Wasserstoffatome (für die Temperaturfaktorkonstante wurde willkürlich 5 \AA^2 angenommen) sinken die R -Werte auf 0,09. Tab. 2 gibt die mit den in Tab. 1 A und 1 B aufgeführten Koordinaten berechneten Strukturfaktoren wieder. Für die Streukurven wurden für Cl^- , N und C die Atomformfaktoren von BERGHUIS *et al.*⁷⁾, für H diejenigen von McWEENY⁸⁾ verwendet.

Zur weiteren Kontrolle über die Richtigkeit der Struktur wurden die Strukturfaktorwerte der $0kl$ - sowie willkürlich ausgewählter Reflexionen der $hk1$ - und $hk2$ -Ebenen berechnet. Die entsprechenden R -Faktoren sind:

$$R_{0kl} = 0,10 \quad R_{hk1} = 0,13 \quad R_{hk2} = 0,17.$$

Da noch eine dreidimensionale Verfeinerung der Struktur auszuführen ist, werden die endgültigen Werte sämtlicher einbezogener Reflexionen in einer späteren Publikation aufgeführt.

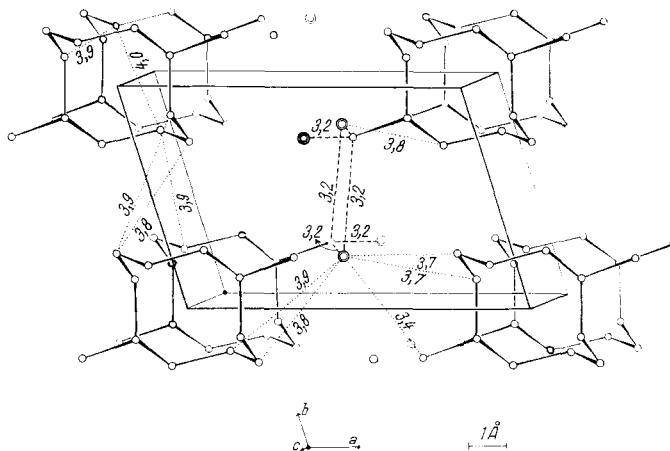


Fig. 3. Lage der Molekeln in der triklinen Einheitszelle

----- angenommene Wasserstoffbrücken $N-H \dots Cl$
 Intermolekulare Abstände $< 4,0 \text{ \AA}$

⁷⁾ J. BERGHUIS, I. M. HAANAPPEL, M. POTTERS, B. O. LOOPSTRA, C. H. MAC GILLAVREY & A. L. VEENENDAAL, *Acta crystallogr.* **3**, 478 (1955).

⁸⁾ McWEENY, *Acta crystallogr.* **4**, 513 (1951).

5. Resultate. – Die triklinen Kristallkoordinaten der Atome (vgl. Tab. 1) führten zu dem in Fig. 1 abgebildeten Molekelmodell. Die Atomlagen wurden auch in der FOURIER-Differenzsynthese (Fig. 2) eingetragen. Mit den in Tab. 1 gegebenen Koordinaten wurden Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sowie die intermolekularen Abstände berechnet. Tab. 3 gibt die erhaltenen Grössen wieder. Als Illustrationen dienen die Fig. 3, 4 und 5.

Tabelle 3. *Atomabstände, Bindungs- und Torsionswinkel*
Die angegebenen Fehler sind geschätzte Standardabweichungen.

A) <i>Bindungs- und Torsionswinkel</i>					
C 5'-C 1-C 2	115°30'	± 1°50'	C 4'-C 5'-C 1-C 2	- 56°30'	± 2°00'
C 1-C 2-C 3	112°45'		C 5'-C 1-C 2-C 3	+ 155°50'	
C 2-C 3-C 4	117°25'		C 1-C 2-C 3-C 4	- 59°45'	
C 3-C 4-C 5	120°00'		C 2-C 3-C 4-C 5	- 59°35'	
C 4-C 5-C 1'	118°20'		C 3-C 4-C 5-C 1'	+ 63°55'	
C 5'-C 1-N	106°20'	± 1°40'	C 4'-C 5'-C 1-N	+ 176°35'	± 1°55'
N -C 1-C 2	108°25'		N -C 1-C 2-C 3	- 85°45'	
B) <i>Intramolekulare Abstände (Å)</i>					
C 5'-C 1	1,513	± 0,032	C 1...C 2'	3,276	
C 1-C 2	1,573		C 3...C 5	2,680	
C 2-C 3	1,520		Hz 1...Hz 4	2,04	
C 3-C 4	1,532		Hz 4...Hz 2'	2,10	
C 4-C 5	1,562		Hz 2'...Hz 1	1,83	
C 1-N	1,530	± 0,030			
C) <i>Intermolekulare Abstände < 4,00 Å</i>					
C 2-C 4 (001) .	} 3,85	Cl (000)-C 1	3,75	Cl (000)-N	3,18
C 4-C 2 (00 $\bar{1}$) .		Cl (000)-C 3	3,78	Cl (001)-N	3,25
C 2-C 3'(0 $\bar{1}$ 0) .	} 3,91	Cl (000)-C 4	3,91	Cl'(110)-N	3,20
C 3-C 2'(0 $\bar{1}$ 0) .		Cl (001)-C 5'	3,78	Cl'(100)-N	3,44
C 3-C 3'(0 $\bar{1}$ 0)	3,83	Cl (001)-C 1	3,96		
C 4-C 4'(0 $\bar{1}$ 1)	3,90	Cl'(100)-C 2	3,65		
C 4-C 4'(001)	3,97	Cl'(100)-C 3	3,71		

Die Genauigkeit der Strukturbestimmung wurde nach den Formeln von CRUICKSHANK⁹⁾ abgeschätzt. Die Standardabweichungen für die Elektronendichte-Projektionen betragen ca. 0,25 e/Å². Diejenigen der Atomlagen sind in allen drei Achsenrichtungen ungefähr gleich, und zwar 0,005 Å für Chlor, 0,019 Å für Stickstoff und 0,023 Å für Kohlenstoff. Diese Werte wurden unter Ausschluss aller in der Differenzsynthese nicht berücksichtigten Reflexionen (vgl. Bemerkung Tab. 2) berechnet. Auf Grund dieser Zahlenwerte wurden die Standardabweichungen für Bindungslängen, Bindungswinkel¹⁰⁾ und Torsionswinkel (vgl. II) abgeschätzt. Man erhält danach für eine C-C-Bindung 0,032 Å, für eine N-C-Bindung 0,030 Å, für einen Bindungswinkel im Ring 1°50' und für einen Torsionswinkel 2°00'. Die aufgeführten Werte

⁹⁾ D. W. CRUICKSHANK, Acta crystallogr. 2, 65 (1949).

¹⁰⁾ D. W. CRUICKSHANK & A. P. ROBERTSON, Acta crystallogr. 6, 698 (1953)

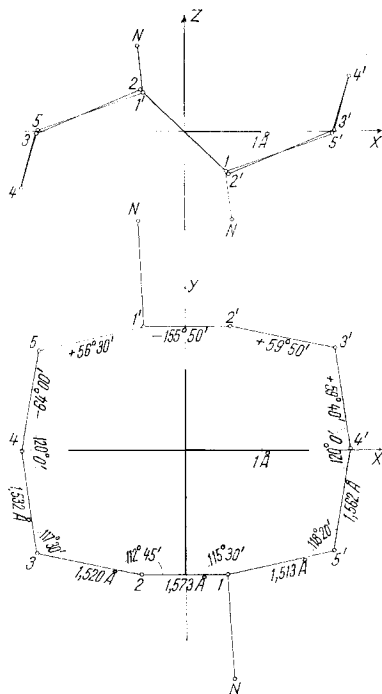


Fig. 4. Grund- und Aufriss der Molekel im molekularen kartesischen Koordinatensystem (vgl. Tab. 1)

Die Radien der die Atome darstellenden Kreise entsprechen der Standardabweichung der Kohlenstoffatome

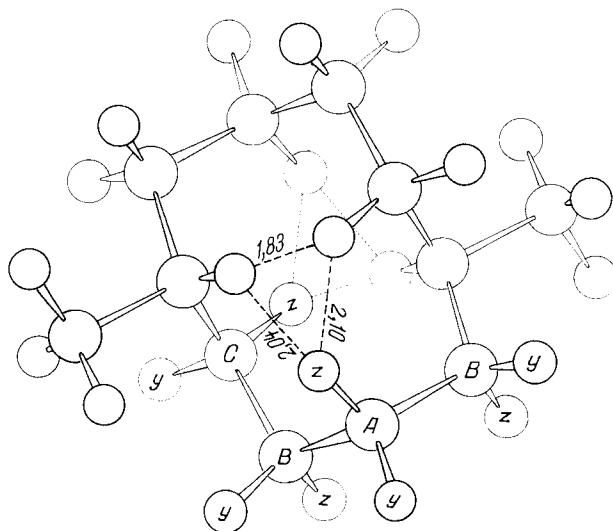


Fig. 5. Anordnung der Wasserstoffatome im Molekelmodell
----- kürzeste transannulare H ... H-Abstände in Å

ergeben, dass keine der C–C- und C–N-Bindungen sich von der normalen Bindungslänge signifikant unterscheidet. Die C–C–C-Winkel sind jedoch mit Ausnahme von C1–C2–C3 ($112^\circ 45'$) signifikant grösser als der tetraedrische Kohlenstoffwinkel.

6. Diskussion. – Die vorliegende Arbeit gibt zum ersten Male definitive Informationen über die Konstellation des Cyclodecan-Gerüsts. Obwohl die zweifach substituierte Molekel (und ihre Umgebung) nur zentrosymmetrisch ist, weicht das Kohlenstoffgerüst für sich allein betrachtet nicht signifikant von der höhern $2/m(C_{2h})$ -Symmetrie ab. Dies ist aus Fig. 4 ersichtlich, welche auf den in Tab. 1 gegebenen Molekelkoordinaten beruht. Die molekulare Y-Achse ist annähernd eine zweifache Rotationsachse, während die XY-Ebene annähernd einer Spiegelebene entspricht. Eine Verschiebung der einzelnen Kohlenstoffatome um weniger als 1,5 Standardabweichungen würde genügen, um genau die $2/m$ -Symmetrie zu erhalten.

Das Ringgerüst weicht markant von der $2/m$ -Kronenstruktur ab, die bis jetzt, mangels eines eindeutigen Grundes zur Ablehnung, etwa als Arbeitshypothese bei der Interpretation der Cyclodecan-Chemie verwendet worden ist. Die Betrachtung eines Modelles der $2/m$ -Kronenstruktur zeigt, dass diese bezüglich der transannularen H...H-Abstossungseffekte eher günstiger ist als die beobachtete Struktur, dass jedoch ihre vermutliche Instabilität auf die vorhandenen vier anti-schiefen partialen Konstellationen zurückzuführen ist.

Die chemischen Konsequenzen der beobachteten Konstellation des Cyclodecans werden von anderer Seite besprochen werden. Es scheint jedoch der Mühe wert, die Aufmerksamkeit auf einige stereochemische Punkte zu lenken. Als Resultat der $2/m$ -Symmetrie des Ringes unterscheiden sich drei bestimmte Arten Kohlenstoffatome (in Fig. 5 als A, B und C gekennzeichnet) sowie sechs Arten Wasserstoffatome (A_y, B_y, C_y und A_z, B_z, C_z , wobei die y-Atome fast in der mittleren molekularen Ringebene und die z-Atome ober- oder unterhalb derselben liegen, entsprechend den axialen und äquatorialen Wasserstoffatomen des Cyclohexans¹¹). Wir sehen sofort, dass wegen der sterischen Beeinflussbarkeit durch andere Wasserstoffatome die Positionen A_z und C_z für Substitutionen ungeeignet sind. Wir sollten daher zum voraus erwarten, dass 1,1- und 1,6-*cis*-zweifache Substitutionen beim Atomtypus B auftreten müssen. Andererseits scheint kein zwingender Grund vorzuliegen, dass 1,6-*trans*-Disubstitution auf den hier beobachteten Typus C_yC_y beschränkt sein sollte. Man könnte ebensogut A_yA_y und B_yB_y erwarten. (B_yB_y würde wohl B_zB_z vorgezogen, da die H...H-Distanz für B_zB_z nur ca. 2,8 Å beträgt und bei grösseren Substituenten daher Abstossungskräfte wirksam würden.) Wir hoffen, die Gelegenheit zu haben, diese Voraussagen einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Für die Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

¹¹) Wir vermeiden absichtlich den Gebrauch der Ausdrücke äquatorial (*e*) und axial (*a*) für die Beschreibung der Lage der Wasserstoffatome und der Substituenten im Cyclodecan. Diese Ausdrücke sollen nur für die Sessel-Form des Cyclohexans vorbehalten werden, in der ein äquatorialer Wasserstoff oder Substituent zu C-3 und C-5 des Cyclohexans eine anti-planare und ein axialer eine + bzw. – syn-schiefe Lage einnimmt. Eine solche für *e* bzw. *a* typische Situation ist im Cyclodecan nur bei Kohlenstoffatomen vom Typus A vorhanden.

SUMMARY

1,6-*trans*-diaminocyclodecane dihydrochloride crystallizes in triclinic and monoclinic modifications. The structure of the triclinic form with $a = 9,02$; $b = 6,19$; $c = 6,20$ Å; $\alpha = 96,7^\circ$; $\beta = 99,3^\circ$; $\gamma = 108,1^\circ$; space group $P\bar{1}$; $Z = 1$, has been determined by analysis of the (001) and (010) projections and the conformation of the cyclodecane ring thereby established. Although the molecule, and its environment, is crystallographically only centrosymmetric, the carbon skeleton does not deviate significantly from the higher $2/m$ (C_{2h}) symmetry. Of the torsion angles around the ring, 8 are close to 60° (syn-skew) the remaining 2 being 156° (nearly anti-planar). Some stereochemical implications of the cyclodecane conformation are briefly mentioned.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

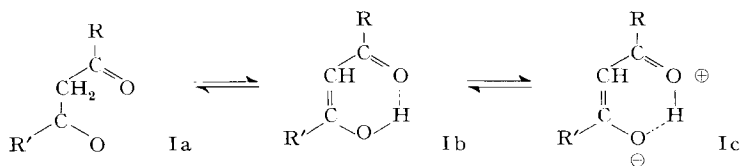
102. Die Enolisation von Cholestandion-(1,3) und verwandten cyclischen β -Dicarboxylverbindungen

von Ch. Tamm und R. Albrecht

(5. III. 60)

1. Einleitung

Bromtitrationen¹⁾ und spektroskopische Messungen im UV.- und IR.-Gebiet²⁻⁶⁾ haben gezeigt, dass in β -Dicarboxylverbindungen das Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform stark von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist. Offenkettige β -Diketone vom Typ Ia (z. B. Acetylaceton) sind in unpolaren Lösungsmitteln stärker enolisiert als in polaren, hydroxyhaltigen Lösungsmitteln. Dieses scheinbar paradoxe Verhalten ist durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen der enolischen HO-Gruppe und der β -ständigen Carbonylgruppe plausibel erklärt worden¹⁾. Die IR.-Spektren deuten darauf hin, dass dieses sog. «konjugierte Chelat» Ib durch die polarisierte Resonanzstruktur Ic stabilisiert ist²⁾.



Umgekehrt verhalten sich die monocyclischen 5- und 6-gliedrigen β -Diketoverbindungen, z. B. IIa oder IIIa, wo infolge der «*trans*-Fixierung» der β -Dicarboxyl-

¹⁾ B. EISTERT & W. REISS, Chem. Ber. 87, 92 (1954); ältere Lit. daselbst.

²⁾ R. S. RASMUSSEN, D. D. TUNNICLIFF & R. R. BRATTAIN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1068 (1949).

³⁾ L. A. DUNCANSON, J. chem. Soc. 1953, 1207.

⁴⁾ E. G. MEEK, J. H. TURNBULL & W. WILSON, J. chem. Soc. 1953, 2891.

⁵⁾ B. EISTERT & W. REISS, Chem. Ber. 87, 108 (1954).

⁶⁾ B. EISTERT & F. GEISS, Tetrahedron 7, 1 (1959).