

SUMMARY

The structure determination of the triclinic crystal modification of 1,6-*trans*-diaminocyclodecane dihydrochloride has been refined by three-dimensional least squares analysis of about 1300 reflexions. The earlier results derived by two-dimensional methods are confirmed, but with a considerable improvement in the accuracy.

The monoclinic (high-temperature) modification has also been examined. The crystals contain molecules with essentially the same ring skeleton as in the triclinic form, but with the ammonium groups attached to carbon atoms of type II instead of type III. The two crystal modifications do not then correspond merely to two different packing arrangements of identical molecules; rather, they correspond to two different conformational isomers.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

253. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen

VI. 1,6-*cis*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid

von J. D. Dunitz und K. Venkatesan

(5. X. 61)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde die Konformation des Cyclodecan-Ringes in der triklinen Kristallform des 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorids beschrieben. Es wurde dort hervorgehoben, dass das Ringgerüst ein Symmetriezentrum besitzt und dass es von der höheren Symmetrie $2/m(C_{2h})$ nur wenig abweicht. Eine eingehendere Verfeinerung der Strukturanalyse hat diese Resultate²⁾ bestätigt.

Andererseits wurde eine Analyse der Koinzidenzen in Infrarot- und RAMAN-Spektren des Cyclodecans dahingehend interpretiert, dass der Kohlenwasserstoff selbst kein Symmetriezentrum besitzt³⁾. Wenn dieser Schluss richtig wäre, so würde dies darauf hinweisen, dass die im 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid beobachtete Konformation für den Zehnring nicht charakteristisch ist, sondern dass sie von einer Verbindung zur anderen, je nach Umgebung, d. h. Lage und Natur der Substituenten, verschieden sein kann.

Um zu prüfen, ob das Cyclodecangerüst tatsächlich gegenüber solchen Änderungen der Umgebung empfindlich sei, haben wir nun eine Röntgenanalyse des 1,6-*cis*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorids durchgeführt, da hier eine zentrosymmetrische Umgebung des Ringgerüsts ausgeschlossen ist.

¹⁾ IV. Mitt.: E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **43**, 760 (1960).

²⁾ V. Mitt.: E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **44**, 2027 (1961).

³⁾ E. BILLETER & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* **41**, 686 (1958).

1. *Herstellung der Kristalle.* – Wie von PLATTNER & HULSTKAMP⁴) schon erwähnt worden ist, kristallisiert das β -1,6-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid auch aus abs. Äthanol mit zwei Mol. Kristallwasser. Durch langsame Verdunstung einer Lösung in Äthanol wurden längliche Kristalle des Dihydrates erhalten. Für die RÖNTGEN-Messungen wurde ein kleines Würfelchen (Kante etwa 0,4 mm) von einem grösseren Kristall abgeschnitten.

2. *Kristalldaten.* – *Cis*-1,6-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid-dihydrat, $C_{10}H_{24}N_2Cl_2 \cdot 2H_2O$. Molekulargewicht: 279,2. Monoklin, $a = 8,145$, $b = 22,933$, $c = 9,393$ Å; $\beta = 118^\circ 20'$; $U = 1544$ Å³; $D_m = 1,195$; $Z = 4$; $D_x = 1,201$; systematische Auslöschungen, $h0l$ mit $l = 2n + 1$, $0k0$ mit $k = 2n + 1$; Raumgruppe $P2_1/c(C_{2h}^2)$; Absorptionskoeffizient für $MoK\alpha$ -Strahlung, $3,96$ cm⁻¹.

3. *RÖNTGEN-Messungen.* – Sämtliche Gitterkonstanten wurden aus Messungen an Präzessionsaufnahmen der $hk0$, $0kl$ und $h\bar{h}\bar{h}$ Netzebenen bestimmt. Diese Aufnahmen wurden mit $CuK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,542$ Å) gemacht. Die oben angegebenen Werte sind auf etwa 0,15% genau, wobei der Hauptbeitrag des Fehlers von der Ungewissheit im Kristall-Film-Abstand herrührt. Für die Intensitätsmessungen wurden die 15 Netzebenen Hkl ($H = 0-4$), $h\bar{h}L$ ($L = 0-4$), $h\bar{h}\bar{h} + \bar{X}$ ($X = 0-4$) auf einer Reihe von 30° -Präzessionsaufnahmen ($MoK\alpha$ -Strahlung) festgehalten. Durch die Wahl mehrerer Belichtungszeiten konnte ein Intensitätsbereich von ungefähr 1000:1 erfasst werden. Die Intensitäten wurden in üblicher Weise gemessen, verarbeitet und ohne Berücksichtigung der Absorptionsfehler in relative F -Werte umgewandelt.

Durch die Präzessionsaufnahmen wurde ein Gebiet von etwa 3000 unabhängigen reziproken Gitterpunkten erfasst. Von diesen waren 1400 Reflexionen messbar, wovon 137 dreifach und 311 zweifach. Diese mehrfachen Beobachtungen erlaubten, die relativen F -Werte der 15 Schichten mit dem Verfahren der kleinsten Quadrate auf einen gemeinsamen Maßstab zu bringen⁵). Der absolute Maßstab wurde erst später durch Vergleich mit den berechneten Strukturformeln bestimmt.

4. *Strukturanalyse.* – Als Vorstufe wurden die drei zugespitzten PATTERSON-Projektionen entlang $[100]$, $[001]$ und $[10\bar{1}]$ berechnet. Obwohl die groben Lagen der zwei unabhängigen Chlor-Atome erkannt werden konnten, lieferten die anschliessenden mit den Vorzeichen der Chlor-Beiträge berechneten FOURIER-Projektionen keinen eindeutigen Hinweis auf die Anordnung der übrigen Atome. Deshalb wurde die dreidimensionale PATTERSON-Funktion auf der ERMETH berechnet (Programm von P. J. HUBER). Diese Rechnung wurde in Schritten von $1/60$ entlang b und $1/24$ entlang a und c unter Einschluss von etwa 1100 Koeffizienten durchgeführt. Die Analyse der Hauptmaxima bestätigte die früher angenommene Anordnung der Chlor-Atome innerhalb 0,15 Å. Die durch 8fache graphische Überlagerung erhaltene Minimumfunktion⁶) enthielt genau die erwarteten 14 zusätzlichen Maxima pro asymmetrische Einheit. Ihre Anordnung entsprach derjenigen eines Zehnringses derselben Konformation, die in der triklinen Modifikation der *trans*-Verbindung gefunden wurde. Die zwei übrigen Maxima wurden Wassermolekeln zugeschrieben.

Obwohl eine starke Überlappung der Atome in sämtlichen Projektionen der Kristallstruktur auftritt, wurde eine erste Verfeinerung nur zweidimensional ausgeführt. Der R -Wert für die $hk0$, $0kl$ und $h\bar{h}\bar{h}$ -Reflexionen sank dabei von 0,28 auf 0,23.

Als nächste Stufe wurde eine dreidimensionale FOURIER-Synthese unter den gleichen Annahmen wie bei der PATTERSON berechnet. Hier waren die einzelnen fast kugelförmigen Atome klar erkennbar (Fig. 1). Der Hintergrund war frei von zusätzlichen Maxima und überschritt den Wert von 1 Elektron/Å³ nur in den um die Chlor-Atome auftretenden, durch Abbrucheffekte hervorgerufenen Nebenmaxima.

Die wesentliche Richtigkeit der Strukturbestimmung schien nun festzustehen, doch waren die Fehler in den Atomkoordinaten der leichten Atome noch so gross, dass sie eine genaue Beschreibung der molekularen Geometrie verhinderten.

⁴) PL. A. PLATTNER & J. HULSTKAMP, *Helv.* 27, 220 (1944).

⁵) E. HUBER-BUSER, Dissertation ETH, Zürich 1961.

⁶) M. J. BUERGER, *Vector Space*, Wiley, New York & London, 1959.

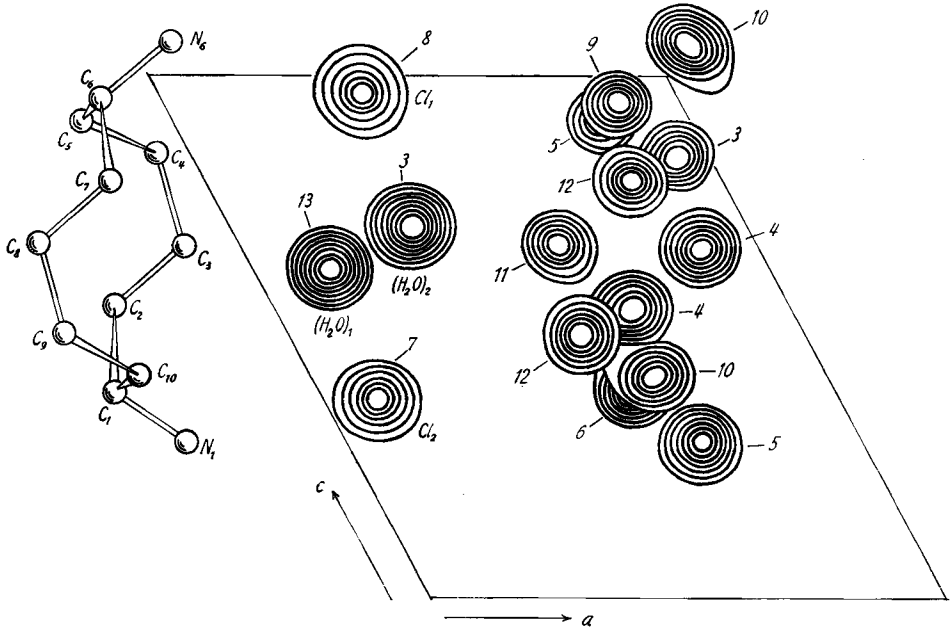


Fig. 1. Rechts: *Dreidimensionale FOURIER-Synthese*

Die Höhenkurven der Chlor-Atome sind in Abständen von 2, 6, 10, 14... $e/\text{Å}^3$, die der übrigen Atome in Abständen von 2, 3, 4, 5, ... $e/\text{Å}^3$ eingezeichnet. Die Zahlen geben die approximativen y -Koordinaten in Einheiten von $b/60$ an.

Links: *Molekel-Modell, das der räumlichen Anordnung der Maxima entspricht*

Tabelle 1. *Aus der Verfeinerung erhaltene Atom-Koordinaten sowie deren Standardabweichungen und isotrope B-Werte*

Atom	x/a	y/b	z/c	$\sigma(x)\text{Å}$	$\sigma(y)\text{Å}$	$\sigma(z)\text{Å}$	$B(\text{Å}^2)$
Cl 1	0,39750	0,14065	0,96769	0,0032	0,0031	0,0031	2,36
Cl 2	0,11089	0,11011	0,38252	0,0035	0,0036	0,0034	3,01
O 1	0,15389	0,21166	0,63505	0,0097	0,0098	0,0099	3,49
O 2	0,34954	0,04425	0,71721	0,0099	0,0101	0,0096	3,44
N 1	0,68755	0,07688	0,28954	0,0102	0,0103	0,0099	2,25
N 6	1,07677	0,16914	1,06257	0,0106	0,0106	0,0103	2,39
C 1	0,60664	0,10037	0,39861	0,0113	0,0117	0,0112	1,93
C 2	0,68212	0,06346	0,55337	0,0116	0,0115	0,0110	1,83
C 3	0,89085	0,06694	0,66689	0,0123	0,0127	0,0123	2,38
C 4	0,94144	0,05556	0,84359	0,0132	0,0131	0,0126	2,68
C 5	0,84245	0,09141	0,92034	0,0128	0,0128	0,0128	2,53
C 6	0,87592	0,15744	0,94549	0,0114	0,0111	0,0112	1,78
C 7	0,82046	0,19487	0,79640	0,0127	0,0124	0,0124	2,46
C 8	0,60998	0,19063	0,67429	0,0122	0,0124	0,0118	2,32
C 9	0,56270	0,20289	0,49763	0,0133	0,0132	0,0133	2,78
C 10	0,65958	0,16502	0,42297	0,0119	0,0118	0,0113	1,99

Table with multiple columns and rows of numerical data, likely representing spectroscopic or physical constants. The table is organized into several distinct sections, each starting with a number (1 through 20) and a column of numbers (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21). The data points are arranged in a grid-like pattern, with some cells containing complex expressions or references. The table ends with a row of numbers 18, 19, and 20.

chenden Werte von $10 F_{beob}$ und $10 F_{ber}$. Die in Klammern eingeschlossenen Werte sind Grenzwerte unbeobachtbarer Reflexionen. Die in Doppelklammern eingeschlossenen Werte sind besonders unzuverlässig.

5. *Strukturverfeinerung*⁷⁾. – Die Verfeinerung der Struktur erfolgte durch Anpassung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate. Als Daten wurden alle 1400 gemessenen F -Werte zusammen mit 600 Reflexionen, deren Intensitäten unter der Beobachtungsgrenze lagen, verwendet. Als Parameter wurden die x , y , z Koordinaten und ein isotroper Temperatur-Faktor für alle Atome ausser Wasserstoff zusammen mit einem Maßstabfaktor für die beobachteten F -Werte gewählt. Alle Beobachtungen wurden mit einem Gewichtsfaktor $w = 100/(100 + 0,125 F^2)$ versehen. Die nicht beobachteten Reflexionen wurden nur in die Analyse eingeschlossen, wenn F_{ber} grösser war als F_{min} , und zwar mit einem Wert $0,5 F_{\text{min}}$.

Tabelle 3. *Atomabstände, Bindungs- und Torsionswinkel*

A) Intramolekulare Abstände					
C1–C2	1,536 Å	C7 –C8	1,548 Å	C1–C9	2,615 Å
C2–C3	1,521 Å	C8 –C9	1,541 Å	C4–C6	2,673 Å
C3–C4	1,531 Å	C9 –C10	1,547 Å		
C4–C5	1,548 Å	C10–C1	1,531 Å	C2–C8	3,282 Å
C5–C6	1,537 Å	C1 –N1	1,554 Å	C3–C7	3,328 Å
C6–C7	1,517 Å	C6 –N6	1,500 Å		
B) Bindungs- und Torsionswinkel					
C10–C1 –C2	115,8°	C10–C1 –C2 –C3	+ 52,5°		
C1 –C2 –C3	116,5°	C1 –C2 –C3 –C4	– 151,9°		
C2 –C3 –C4	112,8°	C2 –C3 –C4 –C5	+ 52,6°		
C3 –C4 –C5	118,8°	C3 –C4 –C5 –C6	+ 66,2°		
C4 –C5 –C6	120,1°	C4 –C5 –C6 –C7	– 61,3°		
C5 –C6 –C7	117,5°	C5 –C6 –C7 –C8	– 60,0°		
C6 –C7 –C8	112,8°	C6 –C7 –C8 –C9	+ 153,4°		
C7 –C8 –C9	114,2°	C7 –C8 –C9 –C10	– 56,8°		
C8 –C9 –C10	117,7°	C8 –C9 –C10–C1	– 66,7°		
C9 –C10–C1	116,3°	C9 –C10–C1 –C2	+ 71,9°		
N1 –C1 –C2	109,2°	C3 –C2 –C1 –N1	– 65,5°		
N1 –C1 –C10	104,9°	C9 –C10–C1 –N1	– 167,8°		
N6 –C6 –C7	108,6°	C4 –C5 –C6 –N6	+ 63,5°		
N6 –C6 –C5	109,9°	C8 –C7 –C6 –N6	+ 174,8°		
C) Intermolekulare Abstände < 3,45 Å					
N1–Cl2	(1 + x , y , z)	3,222 Å			
N1–Cl2	(x , y , 1 – z)	3,175 Å			
N1–O2	(– x , – y , – z)	2,792 Å			
O2–Cl1	(x , y , z)	3,115 Å			
O2–Cl2	(x , y , z)	3,185 Å			
N6–Cl2	(1 + x , y , 1 + z)	3,186 Å			
N6–Cl1	(1 + x , y , z)	3,202 Å			
N6–O1	(1 + x , 1/2 – y , 1/2 + z)	2,815 Å			
O1–Cl1	(x , y , z)	3,235 Å			
O1–Cl2	(x , y , z)	3,222 Å			

Es wurden fünf Verfeinerungsstufen gerechnet, unter stetiger Verwendung der neu berechneten Verschiebungen, wobei R von 0,18 auf 0,12 und $\sum w(\Delta F)^2$ von $2,42 \cdot 10^4$ auf $1,15 \cdot 10^4$ sank. Die Wasserstoff-Atome wurden nicht berücksichtigt. In der letzten Stufe waren die berechneten Verschiebungen erheblich kleiner als die entsprechenden Streuungen, so dass weitere Zyklen isotroper Verfeinerung als überflüssig betrachtet werden können. Von einer anisotropen Verfeinerung wurde wegen des grösseren rechnerischen Aufwands abgesehen.

⁷⁾ Die Analyse nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde freundlicherweise von Herrn O. S. MILLS, Manchester University, auf dem MERCURY-Computer durchgeführt. Wir danken Herrn MILLS für seine Hilfe, die zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen hat.

Die endgültigen Koordinaten (mit den dazugehörigen σ -Werten) sind in Tab. 1 zusammen mit den Temperaturfaktor-Werten B angegeben. Tab. 2 gibt die beobachteten und die mit diesen Koordinaten berechneten F -Werte wieder.

6. *Resultate.* – Die wichtigsten Atomabstände, Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tab. 3 angegeben. Fig. 2 zeigt zwei Ansichten der Molekel, bezogen auf ein orthogonales molekulares Achsensystem.

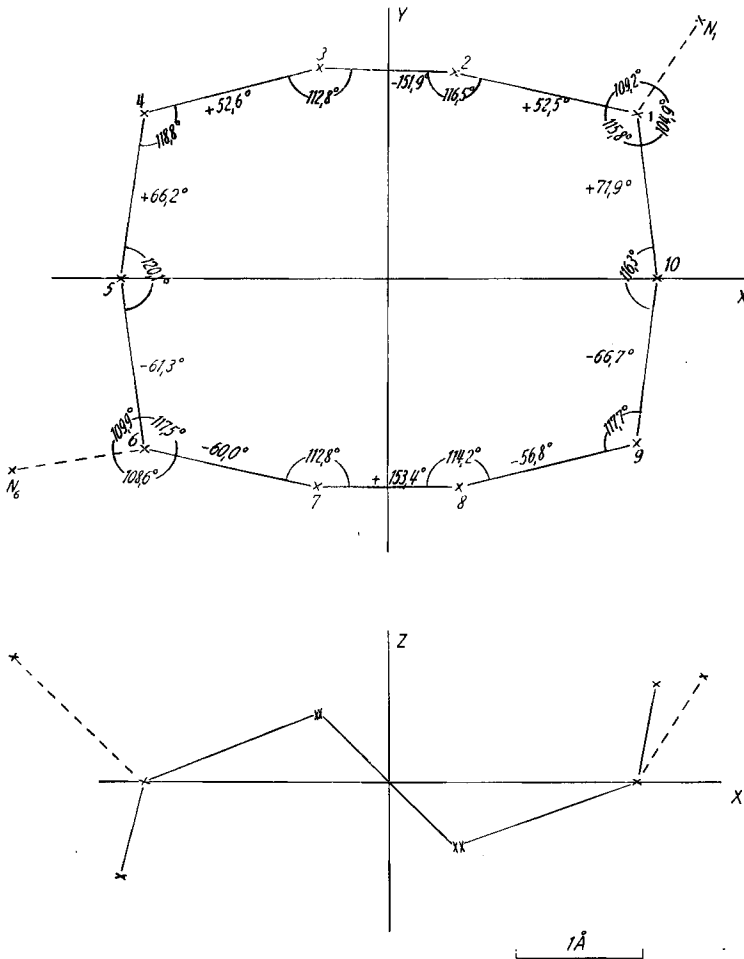


Fig. 2. Darstellung der Molekel bezogen auf das molekulare Achsensystem mit eingezeichneten Bindungs- und Torsionswinkeln

7. *Diskussion.* – Der Vergleich des hier gefundenen Ringgerüsts mit dem in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen zeigt, dass die beiden trotz der stark verschiedenen Umgebungen einander fast identisch sind. Es treten Unterschiede in den tatsächlich gefundenen Werten der strukturellen Parameter auf, sie sind jedoch klein, und es ist schwierig zu beurteilen, inwiefern sie wirklichen Differenzen zwischen den Ringgerüsten entsprechen oder von experimentellen Fehlern herrühren. Wichtig

ist, dass ungeachtet der Änderung in der Konfiguration der Substituenten keine wesentliche Änderung der Konformation auftritt.

Die beiden Stickstoff-Atome treten, wie vorausgesagt¹⁾, an Kohlenstoff-Atomen vom Typus II auf. Wenn man von der plausiblen Annahme ausgeht, dass die intramolekularen Wasserstoff-Atome am Ringgerüst des Cyclodecans nicht mit grösseren

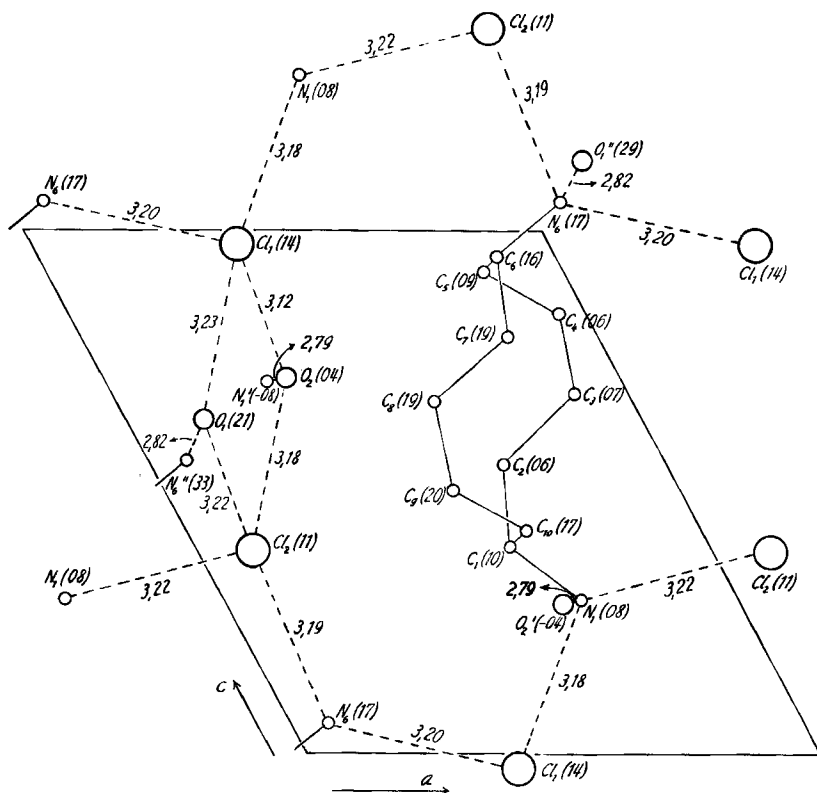


Fig. 3. Darstellung eines Teils der Kristallstruktur

Projektion auf die (010)-Ebene. Die Zahlen in Klammern geben die y -Koordinaten in $b/100$, die gestrichelten Geraden die Wasserstoffbrücken an

Atomen oder Gruppen substituierbar sind, so ergibt sich für das *cis*-1,6-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid die in der vorliegenden Arbeit gefundene Konformation als die einzig mögliche. Im Gegensatz dazu gibt es auf Grund der gleichen Annahme beim *trans*-Stereoisomer 4 verschiedene Konformere mit demselben Ringgerüst, wovon in der vorhergehenden Mitteilung zwei tatsächlich gefunden worden sind.

Die C-C-Bindungslängen weichen nicht vom normalen Werte von 1,54 Å ab. Dagegen dürfte der C1-N1-Abstand vom 1,55 Å tatsächlich länger sein als der normale Wert von 1,50 Å⁸⁾. Die C-C-C-Bindungswinkel des Ringgerüsts sind alle grösser als tetraedrisch; die positive Abweichung der C-C-C-Winkel von 109,5°

⁸⁾ F. JELLINEK, Acta crystallogr. 11, 626 (1958).

scheint ein wirkliches Merkmal der mittleren Ringe zu sein. Die Torsionswinkel im Ring sind entweder syn-klinal (8mal) oder anti-periplanar (2mal); sie sind den in der *trans*-Verbindung beobachteten sehr ähnlich.

Die Packung der Molekeln im Kristall ist ionischer Natur und ist durch ein komplexes System von Wasserstoffbrücken bedingt. Die Hauptzüge sind aus Fig. 3 ersichtlich. Aus den berechneten Atomabständen kann man annehmen, dass jedes Stickstoff-Atom drei Wasserstoffbrücken bildet, zwei davon mit Chlor (3,18 und 3,22 Å für N 1; 3,19 und 3,20 Å für N 6) und eine mit einer Wassermolekel (2,79 Å für N 1 und 2,82 Å für N 6). Jede Wassermolekel bildet ihrerseits zwei Wasserstoffbrücken mit Chlor-Atomen (3,22 und 3,23 Å für O 1; 3,12 und 3,18 Å für O 2). Infolgedessen hat jedes Chlor-Atom vier Nachbarn, und zwar je zwei Stickstoff- und Sauerstoff-Atome in einer stark verzerrten tetraedrischen Anordnung. Die einzelnen 1,6-*cis*-Diammoniumcyclodecan-Ionen werden auf beiden Seiten durch Wasserstoffbrücken festgehalten und sind durch dazwischenliegende Chlor-Ionen und Wassermolekeln voneinander getrennt.

Es ist beachtenswert, dass die *B*-Werte sämtlicher Atome der *cis*- und *trans*-1,6-Verbindungen viel kleiner sind als z. B. beim monosubstituierten Aminocyclononan-hydrobromid, was eine viel genauere Strukturbestimmung erlaubte.

Wir danken Herrn Dr. P. J. HUBER und Frau Dr. EFFI HUBER-BUSER für ihre Hilfe bei den vielen Rechnungen, die auf der ERMETH durchgeführt wurden. Ebenso danken wir dem Personal der Lochkartensektion der PTT, Zürich, für die Erledigung der Rechenaufträge auf der IBM 650. Herr O. S. MILLS (Manchester University) verdient unsern besonderen Dank für die Durchführung der Verfeinerung.

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

SUMMARY

Crystals of 1,6-*cis*-diaminocyclodecane dihydrochloride dihydrate are monoclinic, $a = 8,145$, $b = 22,933$, $c = 9,393$ Å; $\beta = 118^\circ 20'$; $Z = 4$; space group $P2_1/c$. The crystal structure has been determined by analysis of the three-dimensional PATERSON function and refined by FOURIER and least squares methods using isotropic temperature factors. The conformation of the ring is the same as that observed for the *trans*-compound and the substituents occur on carbon atoms of type II, as predicted. The observed C-C-C angles are all larger than the tetrahedral angle, and range from about 113° to 120° .

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
