

Les mesures ont été effectuées dans le fauteuil basculant (tilting chair) dans les conditions mentionnées dans [1].

La différence entre les droites de régression trouvées pour des sujets normaux (hommes et femmes) apparaît également dans les rapports g K/poids du sujet en kg (voir tableau 5).

La valeur moyenne trouvée pour les hommes est supérieure de 21 % à celle trouvée pour les femmes. Ceci résulte de la différence de musculature entre les deux sexes puisque c'est essentiellement dans les muscles que ^{42}K est retenu.

Ce travail, réalisé avec l'aide de l'AGENCE INTERNATIONALE DE L'ENERGIE ATOMIQUE à Vienne et du FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, a été effectué en collaboration avec la Clinique universitaire de thérapeutique de Genève (Professeur RENÉ S. MACH).

SUMMARY

The whole body counter of Geneva has been calibrated for potassium measurements by using a ^{42}K standard solution and natural potassium.

Energy bands 250 KeV wide have been selected respectively from 1335 to 1585 KeV as the ^{40}K photopeak band and from 1375 to 1625 KeV as the ^{42}K photopeak band.

The measurements made on eight cases yield a calibration factor of $0,541 \pm 0,023$ cpm. per gramme of natural potassium in the body.

The authors have also studied the variation of the amount of natural potassium with the body weight. The figures obtained respectively for men and/or women gave the following least mean square straight lines:

$$y = 1,145 x + 61,48 \text{ (men)}; y = 0,471 x + 68,93 \text{ (women)}$$

($y = \text{g of natural potassium}$, $x = \text{body weight in kg}$).

Centre de Radioactivité médicale,
Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I^{re} partie: PIERRE WENGER & CHARLES E. MILLER, *Helv.* 46, 467 (1963).
[2] C. NAGANT DE DEUXCHAISNES, R. BUSSET, R. A. COLLET, R. S. MOENS & R. S. MACH, *Schweiz. Med. Wschr.* 94, 349 (1964).

105. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen VII. 1,6-*trans*-Dibromcyclodecan

von J. D. Dunitz und H. P. Weber

(20. III. 64)

Von den beiden Stereoisomeren von 1,6-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid kristallisiert die *trans*-Verbindung sowohl in einer triklinen wie auch in einer monoklinen Modifikation. Man hat die beiden *trans*-Modifikationen und die *cis*-Verbindung untersucht [1] [2]¹⁾, und dabei festgestellt, dass in allen drei Kristallen der Zehnring, trotz

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 956.

verschiedener Umgebung und Kristallsymmetrie, im wesentlichen die gleiche Konformation aufweist. Eine Analyse von Aminocyclodecan-hydrochlorid [3] führte ebenfalls zu derselben Konformation des Ringgerüsts. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass dieses Ringgerüst (Fig. 1) typisch ist für Cyclodecan-Derivate.

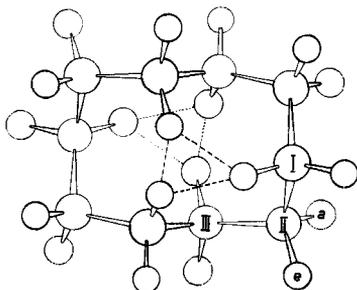


Fig. 1. Molekelmodell des Cyclodecans

Entsprechend der Symmetrie $2/m$ kann man drei Typen von Kohlenstoffatomen unterscheiden, die mit I, II und III bezeichnet sind. [4]. Da die transannularen Wasserstoffatome nicht substituiert werden können, gibt es für Substituenten an den Atomen vom Typus I und III nur je eine mögliche Stellung, während an Atomen vom Typus II zwei Stellungen offenstehen, die mit pseudoaxial (IIa) und pseudoäquatorial (IIe) bezeichnet sind.

In Cyclodecan mit der Symmetrie $2/m$ treten drei Typen von Ringgliedern mit verschiedenen partiellen Konformationen auf, die mit I, II und III bezeichnet werden [4]. Setzt man voraus, dass die transannularen Wasserstoffe nicht durch grössere Substituenten ersetzt werden können, so sind vier Stellungen eines Substituenten im Ring möglich: je eine an Ringgliedern vom Typus I und III, und je zwei an denen vom Typus II, die zweckmässigerweise mit pseudoäquatorial (IIe) und pseudoaxial (IIa) bezeichnet werden. (Die Ausdrücke *äquatorial* und *axial* sollen allgemein nur für Atome vom Typus I verwendet werden.)

Für die 1,6-*cis*-Substitution am Cyclodecan bietet sich nun auf Grund dieser Betrachtung eine einzige Möglichkeit für die Stellung der Substituenten: (IIa, IIe), wie sie bei 1,6-*cis*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid [2] tatsächlich gefunden wurde. Für die 1,6-*trans*-Substitution hingegen sind vier Konformeren möglich: (I, I), (IIa, IIa), (IIe, IIe) und (III, III). Die Kristalle der triklinen Modifikation des 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorids enthalten das (III, III)-Konformere, die der monoklinen Modifikation das (IIa, IIa)-Konformere [1]. Bei der hier beschriebenen Analyse des 1,6-*trans*-Dibromcyclodecans ging es nun in erster Linie darum, herauszufinden, ob das Ringgerüst ebenfalls die typische Cyclodecan-Konformation aufweist, und wenn dies der Fall ist, abzuklären, welches der vier möglichen Konformeren in der untersuchten Kristallform vorliegt.

1. *Kristallographische Daten.* – 1,6-*trans*-Dibromcyclodecan, $C_{10}H_{10}Br_2$, Molekulargewicht: 298,1. Monoklin, $a = 7,94$, $b = 5,65$, $c = 12,78$ Å; $\beta = 106^\circ 47'$; $U = 549$ Å³; $D_m = 1,804$; $Z = 2$; $D_x = 1,80$. Raumgruppe $P2_1/c$; kristallographisch geforderte Molekularsymmetrie: Inversionszentrum (I). Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf 30° -Präzessions-Aufnahmen (CuK α -Strahlung) bestimmt.

2. *Intensitätsmessungen.* – In Anbetracht der kurzen b -Achse haben wir uns entschlossen, zunächst die Analyse der $[010]$ -Projektion durchzuführen. Es erwies sich jedoch später als zweckmässig, die $[100]$ - und $[001]$ -Projektionen miteinzubeziehen. Die Intensitäten der $h0l$ -Schicht wurden auf dem von ARNDT und PHILLIPS [5] entwickelten linearen Diffraktometer der Firma HILGER & WATTS ausgemessen. Unter den experimentellen Bedingungen ($MoK\alpha$ -Strahlung, Szintillationszähler, 12 Sekunden Messzeit bei 3° Oszillation) wurden 129 unabhängige Reflexe, deren Intensitäten signifikant von Null abwichen, beobachtet. Die Intensitäten der $hk0$ - und $Ok1$ -Reflexe wurden von 30° -Präzessions-Aufnahmen ($MoK\alpha$ -Strahlung) auf einem Mikrodensitometer ausgemessen. Dabei wurden je etwa 50 F_0 -Werte erhalten.

3. *Strukturanalyse.* – Auf Grund der auffallenden Intensitätsverteilung konnte man den stärkeren $h0l$ -Reflexen direkt die Vorzeichen zuteilen. Eine erste mit diesen Vorzeichen gerechnete FOURIER-Synthese ergab bereits eine voll interpretierbare Elektronendichteverteilung, die mit weiteren F_0 - und Differenz-FOURIER-Synthesen verfeinert wurde.

Fig. 2 zeigt die Elektronendichteverteilung in der $[010]$ -Projektion. Eine solche Verteilung steht offenbar in guter Übereinstimmung mit dem typischen Cyclodecagerüst mit Substituenten

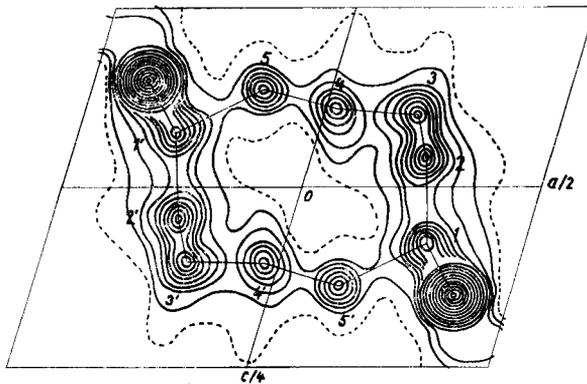


Fig. 2. Elektronendichteverteilung in der $[010]$ -Projektion

Die Konturen sind im Abstand $1e/\text{\AA}^2$ gezeichnet, beginnend bei $1e/\text{\AA}^2$ (gestrichelte Kontur).

in (IIc, IIe)-Stellung. Die Elektronendichteverteilung in den beiden andern Projektionen, die auf dem normalen Wege über PATTERSON-Analyse, F_0 - und Differenz-FOURIER-Synthesen berechnet wurden, bestätigen diese Interpretation (Fig. 3 und 4).

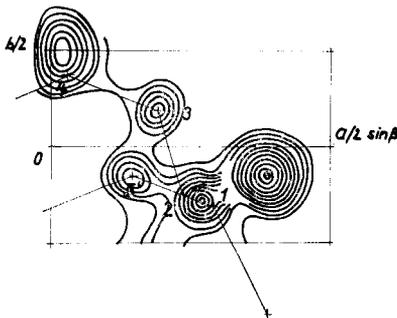


Fig. 3. Elektronendichteverteilung in der $[001]$ -Projektion

Konturen in willkürlichen, äquidistanten Abständen.

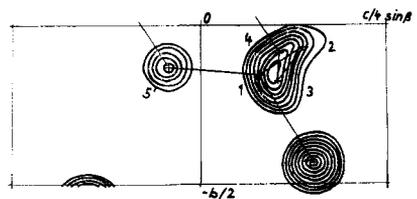


Fig. 4. Elektronendichteverteilung in der $[100]$ -Projektion

Konturen in willkürlichen, äquidistanten Abständen.

Die endgültigen R -faktoren betragen $R = 0,11$ für die $[010]$ - und $[100]$ - und $0,13$ für die $[001]$ -Projektion. Die beobachteten F_0 - und die berechneten F_c -Werte sind in Tabelle 1 wiedergegeben, wobei die F_c -Werte auf Grund der Koordinaten und individuellen isotropen Temperaturfaktoren der Tabelle 2 und den gebräuchlichen Atomformfaktoren [6] berechnet wurden. Wasserstoffatome wurden nicht in die Rechnung eingeschlossen.

Tabelle 1. F_0 - und F_c -werte im $100 \times$ absoluten Maßstab

0	0	0	2	2130	-2134	4	0	-9	630	-730	9	0	0	1860	-1860
0	0	0	4	4260	-4268	4	0	18	1260	-1460	9	0	0	3720	-3720
0	0	0	6	6390	-6396	4	0	27	1890	-2190	9	0	0	5580	-5580
0	0	0	8	8520	-8524	4	0	36	2520	-2980	9	0	0	7440	-7440
0	0	0	10	10650	-10648	4	0	45	3150	-3810	9	0	0	9300	-9300
1	0	0	0	4920	-5032	4	0	0	3110	-2370	9	0	0	1810	-1570
1	0	0	1	9840	-10064	4	0	0	6220	-4740	9	0	0	3620	-3140
1	0	0	2	14760	-15096	4	0	0	9330	-7110	9	0	0	5430	-4710
1	0	0	3	19680	-20128	4	0	0	12440	-9480	9	0	0	7240	-6280
1	0	0	4	24600	-25160	4	0	0	15550	-11970	9	0	0	9050	-7920
1	0	0	5	29520	-30192	4	0	0	18660	-14340	9	0	0	10860	-9540
1	0	0	6	34440	-35224	4	0	0	21770	-16650	9	0	0	12670	-11160
1	0	0	7	39360	-40256	4	0	0	24880	-18960	9	0	0	14480	-12660
1	0	0	8	44280	-45288	4	0	0	27990	-21270	9	0	0	16290	-14260
1	0	0	9	49200	-50320	4	0	0	31100	-23580	9	0	0	18100	-15860
1	0	0	10	54120	-55352	4	0	0	34210	-25890	9	0	0	19910	-17460
1	0	0	0	5904	-6016	4	0	0	37320	-28200	10	0	0	21720	-19060
1	0	0	1	11808	-12032	4	0	0	74640	-56400	10	0	0	43440	-38120
1	0	0	2	17712	-18048	4	0	0	111960	-84600	10	0	0	65160	-57180
1	0	0	3	23616	-24064	4	0	0	149280	-113400	10	0	0	86880	-75840
1	0	0	4	29520	-30080	4	0	0	186600	-141600	10	0	0	108600	-95760
1	0	0	5	35424	-36096	4	0	0	223920	-169800	10	0	0	130320	-115920
1	0	0	6	41328	-42112	4	0	0	261240	-198000	10	0	0	152040	-134160
1	0	0	7	47232	-48128	4	0	0	298560	-226200	10	0	0	173760	-153400
1	0	0	8	53136	-54144	4	0	0	335880	-254400	10	0	0	195480	-171840
1	0	0	9	59040	-60160	4	0	0	373200	-282600	10	0	0	217200	-190560
1	0	0	10	64944	-66176	4	0	0	410520	-310800	10	0	0	238920	-209040
2	0	0	0	2130	-2134	4	0	0	3900	-4600	10	0	0	1800	-1539
2	0	0	1	4260	-4268	4	0	0	7800	-9200	10	0	0	3600	-3078
2	0	0	2	6390	-6396	4	0	0	11700	-13800	10	0	0	5400	-4617
2	0	0	3	8520	-8524	4	0	0	15600	-18400	10	0	0	7200	-6156
2	0	0	4	10650	-10648	4	0	0	19500	-23200	10	0	0	9000	-7705
2	0	0	5	12780	-12792	4	0	0	23400	-28000	10	0	0	10800	-9354
2	0	0	6	14910	-14922	4	0	0	27300	-32800	10	0	0	12600	-10803
2	0	0	7	17040	-17052	4	0	0	31200	-37600	10	0	0	14400	-12252
2	0	0	8	19170	-19182	4	0	0	35100	-42400	10	0	0	16200	-13701
2	0	0	9	21300	-21312	4	0	0	39000	-47200	10	0	0	18000	-15150
2	0	0	10	23430	-23442	4	0	0	42900	-52000	10	0	0	19800	-16599
2	0	0	0	2646	-2658	4	0	0	5160	-6240	11	0	0	2640	-2237
2	0	0	1	5292	-5296	4	0	0	10320	-12480	11	0	0	5280	-4474
2	0	0	2	7938	-7942	4	0	0	15480	-18720	11	0	0	7920	-6711
2	0	0	3	10584	-10588	4	0	0	20640	-25440	11	0	0	10560	-8948
2	0	0	4	13230	-13234	4	0	0	25800	-32160	11	0	0	13200	-11185
2	0	0	5	15876	-15880	4	0	0	30960	-38400	11	0	0	15840	-13422
2	0	0	6	18522	-18526	4	0	0	36120	-44640	11	0	0	18480	-15659
2	0	0	7	21168	-21172	4	0	0	41280	-50880	11	0	0	21120	-17906
2	0	0	8	23814	-23818	4	0	0	46440	-57120	11	0	0	23760	-20153
2	0	0	9	26460	-26464	4	0	0	51600	-63360	11	0	0	26400	-22400
2	0	0	10	29106	-29110	4	0	0	56760	-69600	11	0	0	29040	-24647
3	0	0	0	2130	-2134	4	0	0	3900	-4600	12	0	0	1800	-1539
3	0	0	1	4260	-4268	4	0	0	7800	-9200	12	0	0	3600	-3078
3	0	0	2	6390	-6396	4	0	0	11700	-13800	12	0	0	5400	-4617
3	0	0	3	8520	-8524	4	0	0	15600	-18400	12	0	0	7200	-6156
3	0	0	4	10650	-10648	4	0	0	19500	-23200	12	0	0	9000	-7705
3	0	0	5	12780	-12792	4	0	0	23400	-28000	12	0	0	10800	-9354
3	0	0	6	14910	-14922	4	0	0	27300	-32800	12	0	0	12600	-10803
3	0	0	7	17040	-17052	4	0	0	31200	-37600	12	0	0	14400	-12252
3	0	0	8	19170	-19182	4	0	0	35100	-42400	12	0	0	16200	-13701
3	0	0	9	21300	-21312	4	0	0	39000	-47200	12	0	0	18000	-15150
3	0	0	10	23430	-23442	4	0	0	42900	-52000	12	0	0	19800	-16599
3	0	0	0	2646	-2658	4	0	0	5160	-6240	13	0	0	2640	-2237
3	0	0	1	5292	-5296	4	0	0	10320	-12480	13	0	0	5280	-4474
3	0	0	2	7938	-7942	4	0	0	15480	-18720	13	0	0	7920	-6711
3	0	0	3	10584	-10588	4	0	0	20640	-25440	13	0	0	10560	-8948
3	0	0	4	13230	-13234	4	0	0	25800	-32160	13	0	0	13200	-11185
3	0	0	5	15876	-15880	4	0	0	30960	-38400	13	0	0	15840	-13422
3	0	0	6	18522	-18526	4	0	0	36120	-44640	13	0	0	18480	-15659
3	0	0	7	21168	-21172	4	0	0	41280	-50880	13	0	0	21120	-17906
3	0	0	8	23814	-23818	4	0	0	46440	-57120	13	0	0	23760	-20153
3	0	0	9	26460	-26464	4	0	0	51600	-63360	13	0	0	26400	-22400
3	0	0	10	29106	-29110	4	0	0	56760	-69600	13	0	0	29040	-24647
4	0	0	0	4310	-4314	4	0	0	8620	-10340	14	0	0	4310	-3644
4	0	0	1	8620	-8628	4	0	0	17240	-20680	14	0	0	8620	-7288
4	0	0	2	12930	-12936	4	0	0	25860	-31020	14	0	0	12930	-10932
4	0	0	3	17240	-17244	4	0	0	34480	-41360	14	0	0	17240	-14576
4	0	0	4	21550	-21554	4	0	0	43100	-51700	14	0	0	21550	-18220
4	0	0	5	25860	-25864	4	0	0	51720	-61440	14	0	0	25860	-21864
4	0	0	6	30170	-30174	4	0	0	60340	-71380	14	0	0	30170	-25508
4	0	0	7	34480	-34484	4	0	0	68960	-81120	14	0	0	34480	-29152
4	0	0	8	38790	-38794	4	0	0	77580	-90860	14	0	0	38790	-32796
4	0	0	9	43100	-43104	4	0	0	86200	-100600	14	0	0	43100	-36440
4	0	0	10	47410	-47414	4	0	0	94820	-110340	14	0	0	47410	-40084
5	0	0	0	4310	-4314	4	0	0	8620	-10340	15	0	0	4310	-3644
5	0	0	1	8620	-8628	4	0	0	17240	-20680	15	0	0	8620	-7288
5	0	0	2	12930	-12936	4	0	0	25860	-31020	15	0	0	12930	-10932
5	0	0	3	17240	-17244	4	0	0	34480	-41360	15	0	0	17240	-14576
5	0	0	4	21550	-21554	4	0	0	43100	-51700	15	0	0	21550	-18220
5	0	0	5	25860	-25864	4	0	0	51720	-61440	15	0	0	25860	-21864
5	0	0	6	30170	-30174	4	0	0	60340	-71380	15	0	0	30170	-25508
5	0	0	7	34480	-34484	4	0	0	68960	-81120	15	0	0	34480	-29152
5	0	0	8	38790	-38794	4	0	0	77580	-90860	15	0	0	38790	-32796
5	0	0	9	43100	-43104	4	0	0	86200	-100600	15	0	0	43100	-36440
5	0	0	10	47410	-47414	4	0	0	94820	-110340	15	0	0	47410	-40084

Tabelle 2. Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren

Atome</

5. *Diskussion.* Die auf ein molekulares Achsensystem transformierten Atomkoordinaten ergeben das in Fig. 5 dargestellte Modell. Die Konformation des erhaltenen Zehnringerüstes stimmt im Wesentlichen mit den früher beobachteten Zehnringerüstes

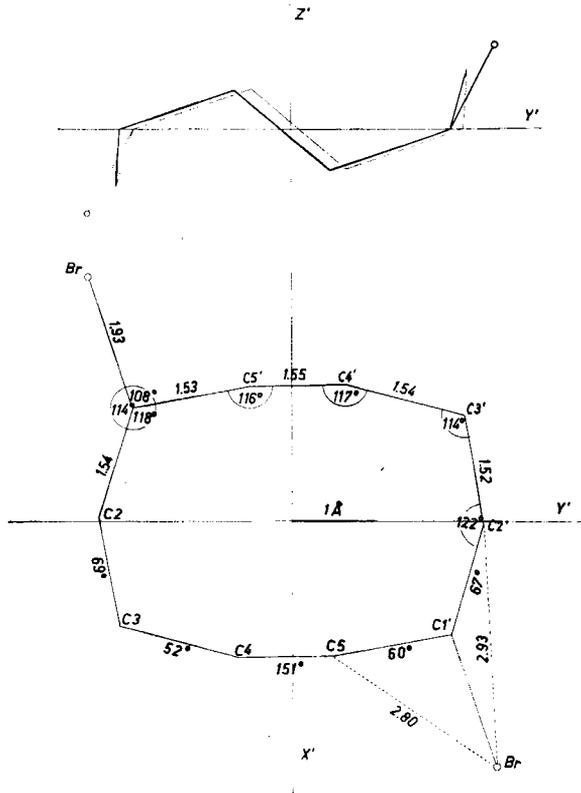


Fig. 5. Molekelmodell bezogen auf molekulare Achsen

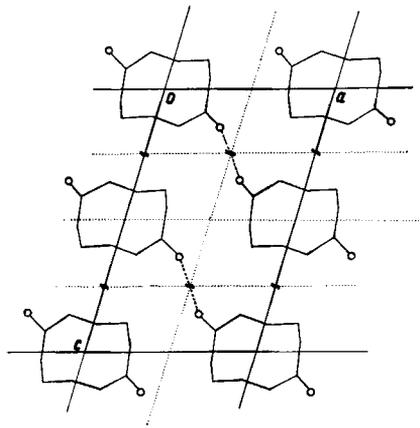


Fig. 6. Packung der Molekel im Kristall

gerüsten überein. Die Abweichungen sind in Anbetracht der Ungenauigkeit dieser Strukturbestimmung als nicht signifikant zu betrachten. Die relativ starke positive Valenzwinkeldeformation, die im Mittel etwa 8° beträgt, ist für den Cyclodecanring typisch. Die Torsionswinkel liegen ebenfalls den für den Cyclodecanring früher beobachteten Werten von etwa 60 und 150° nahe. Die Lagen der Bromatome entsprechen dem (IIe, IIe)-Konformeren, und die Molekel stellt somit das dritte Konformere unter den vier auf Grund unserer Annahmen vorausgesagten Konformeren dar. Es fehlt somit nur noch ein Beispiel für das (I, I)-Konformere.

Die Packung im Kristall (Fig. 6) ist durch die Anordnung der Bromatome in Zickzackketten entlang den zweizähligen Schraubenachsen charakterisiert, wobei der kürzeste Br-Br-Abstand $3,82 \text{ \AA}$ beträgt. Alle andern intermolekularen Abstände sind grösser als $4,0 \text{ \AA}$.

Alle Rechnungen wurden auf der uns zur Verfügung stehenden IBM-1620-Rechenanlage durchgeführt.

Unser Dank gehört besonders noch Herrn Dr. J. SICHER, Prag, der uns die schönen Kristalle des 1,6-*trans*-Dibromcyclodecans zur Verfügung stellte.

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

SUMMARY

Crystals of 1,6-*trans*-dibromcyclodecane are monoclinic, $a = 7,94$, $b = 5,65$, $c = 12,78 \text{ \AA}$, $\beta = 106^\circ 47'$, space group $P2_1/c$. The unit cell contains two centrosymmetric molecules. The crystal structure has been determined by analysis of the three principal projections. The ring skeleton has the same conformation as that found in all previously studied cyclodecane compounds, with the substituents in (IIe, IIe) positions.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **44**, 2027 (1961); E. HUBER-BUSER, Dissertation ETH, Zürich 1961.
- [2] J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Helv.* **44**, 2033 (1961).
- [3] W. NOWACKI & M. H. MLADECK, *Chimia* **15**, 531 (1961).
- [4] J. D. DUNITZ & V. PRELOG, *Angew. Chem.* **72**, 896 (1960).
- [5] U. W. ARNDT & D. C. PHILLIPS, *Acta crystallogr.* **14**, 807 (1961).
- [6] J. BERGHUIS, J. M. HAANAPPEL, M. POTTERS, B. O. LOOPSTRA, C. H. MCGILLAVRY & A. L. VEENENDAAL, *Acta crystallogr.* **8**, 478 (1955); L. H. THOMAS, K. UMEDA & K. KING, *J. chem. Physics* **26**, 293 (1957).