

123. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen

VIII. Azacyclododecan-hydrochlorid

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

(14. IV. 64)

Cyclododecan ist das kleinste bei Raumtemperatur kristallisierbare Cycloalkan. Bei der Strukturanalyse dieser Verbindung [1]¹⁾ erwiesen sich die Temperaturfaktoren als sehr hoch und die Struktur als ungeordnet, was dazu führte, dass mit den experimentellen Daten *zwei* Molekelmodelle gleich gut übereinstimmten. Von diesen beiden wies das eine ausschliesslich energetisch günstige, gestaffelte partielle Konformationen auf und wurde dem andern mit acht energetisch ungünstigen, ekliptischen partiellen Konformationen vorgezogen. Auch wenn das erste Modell (Fig. 1) mit grosser Wahrscheinlichkeit als richtig angenommen werden durfte, war es doch wünschenswert, dieses durch weitere Untersuchungen zu erhärten. Die Untersuchung eines Azacyclododecan-hydrohalogenides erschien uns dazu als besonders geeignet, weil hier durch die Bildung von Stickstoff-Halogen-Wasserstoffbrücken die Neigung zur ungeordneten Struktur vermindert und die thermische Vibration verkleinert werden sollte. Wegen der Ähnlichkeit der tetraedrischen Bindungsverhältnisse sowohl beim protonierten Stickstoff- als auch beim Kohlenstoffatom sind durch den Einschluss dieses Heteroatoms bloss geringe Änderungen in der Struktur des Zwölfringes zu erwarten.

Eine kurze, orientierende Analyse wurde mit Azacyclododecan-hydrobromid durchgeführt, der dann, um den durch das Bromatom verursachten grossen Absorptionsfehler zu verkleinern, eine eingehendere Analyse des isomorph kristallisierenden Azacyclododecan-hydrochlorids folgte.

1. Kristalldaten. – *Azacyclododecan-hydrobromid*, $C_{11}H_{24}NBr$, Molekulargewicht 250,2. Triklin, $a = 13,53$, $b = 5,19$, $c = 9,45$ Å, $\alpha = 99^\circ 40'$, $\beta = 83^\circ 57'$, $\gamma = 98^\circ 28'$, $U = 645$ Å³; $D_m = 1,25$, $Z = 2$, $D_x = 1,237$. Angenommene Raumgruppe $P\bar{1}$. Absorptionskoeffizient für $MoK\alpha$ -Strahlung $33,0$ cm⁻¹.

Azacyclododecan-hydrochlorid, $C_{11}H_{24}NCl$, Molekulargewicht 205,8. Triklin, $a = 13,77$, $b = 5,07$, $c = 9,67$ Å, $\alpha = 109^\circ 26'$, $\beta = 90^\circ 22'$, $\gamma = 101^\circ 16'$, $U = 622$ Å³. $D_m = 1,05$, $Z = 2$, $D_x = 1,044$. Angenommene Raumgruppe $P\bar{1}$. Absorptionskoeffizient für $MoK\alpha$ -Strahlung $2,6$ cm⁻¹.

Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf 30°-Präzessionsaufnahmen (CuK α -Strahlung) berechnet. Die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten der beiden Halogenide weist auf Isomorphie der Kristalle hin.

2. Intensitätsmessungen. – Vom *Azacyclododecan-hydrobromid* wurden im multiplen Filmverfahren Aufnahmen der *h0l*-Schicht mit 40 und 2,5 h Belichtungszeit (MoK α -Strahlung) auf einer WEISSENBURG-Kamera gemacht. Die Intensitäten wurden visuell mit Hilfe eines Eichstreifens geschätzt, wobei insgesamt etwa 220 Reflexe beobachtet werden konnten.

Mit einem prismenförmigen Kristall (Kantenlängen 0,2–0,3 mm) von *Azacyclododecan-hydrochlorid* wurden mit MoK α -Strahlung 30°-Präzessionsaufnahmen der Schichten *hkl* ($K = 0, 1, 2$), *Hkl* ($H = 0, 1, 2, 3, 4$) und *hkl* ($L = 0, 1, 2, 3$) mit je den Belichtungszeiten 24,0 und 1,5 h gemacht. Intensitäten von rund 1400 Reflexen wurden auf einem Mikrodensitometer ausgemessen, woraus sich 712 unabhängige F_0 -Werte ergaben. Die relativen F_0 -Werte der verschiedenen Schich-

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1147.

ten wurden auf Grund der mehrfach beobachtbaren Reflexe auf einen gemeinsamen Maßstab gebracht. Auf das Anbringen einer Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden.

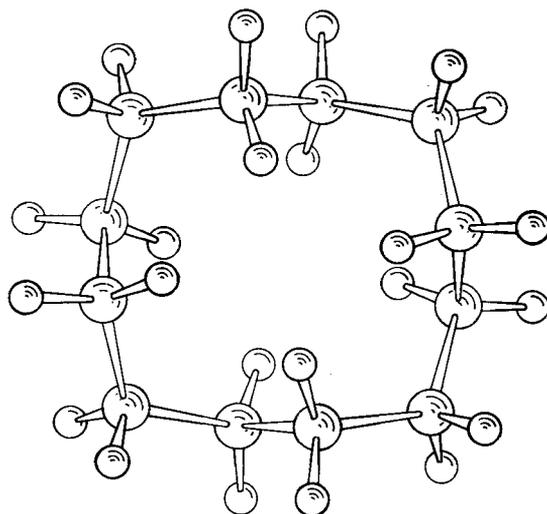


Fig. 1. Molekelmodell von Cyclododecan

3. Strukturanalyse. – 3.1. *Azacyclododecan-hydrobromid*. Die kurze b -Achse versprach eine gute Auflösung der Elektronendichteverteilung in der $[010]$ -Projektion. Es wurde deshalb mit etwa 80 Reflexen eine $[010]$ - F_0^2 -Synthese gerechnet, aus der sich die x - und z -Koordinaten des Bromatoms bestimmen liessen. In der ersten, unter Annahme der Raumgruppe $P\bar{1}$, berechneten Elektronendichteverteilung trat bereits deutlich der Zwölfring hervor, und es konnten für alle Atome (ausgenommen Wasserstoffatome) die (x, z) -Koordinaten bestimmt werden. Durch eine weitere F_0 - und einige Differenz-Synthesen wurde die Projektion bis zu einem R -Faktor von 0,12 verfeinert (Fig. 2). Die Interpretation der Elektronendichteverteilung in dieser Projektion führte eindeutig zum Zwölfringerüst mit den ausschliesslich gestaffelten partiellen Konformationen. Das Stickstoffatom, erkennbar an seiner höheren Elektronendichte, nimmt die Stellung eines «Eckatoms» im Ring ein. Seine Lage gegenüber den Bromatomen liess zwei Wasserstoffbrücken vermuten.

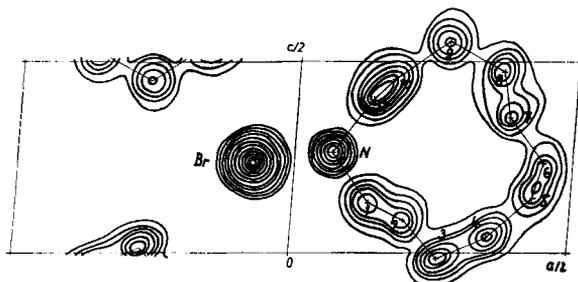


Fig. 2. *Azacyclododecan-hydrobromid*. $[010]$ -Projektion der Elektronendichte Konturen in willkürlichen, äquidistanten Abständen

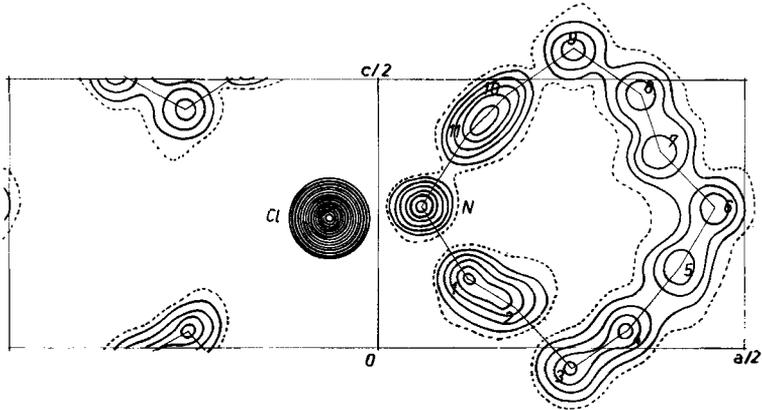


Fig. 3. *Azacyclododecan-hydrochlorid*. [010]-Projektion der Elektronendichte Konturen in äquidistanten Abständen von $1e/\text{Å}^2$, beginnend mit der gestrichelten Kontur bei $1e/\text{Å}^2$

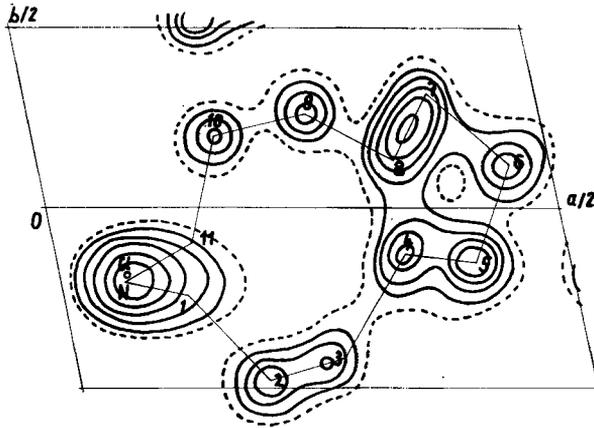


Fig. 4. *Azacyclododecan-hydrochlorid*. [001]-Projektion der Elektronendichte Konturen in willkürlichen, äquidistanten Abständen

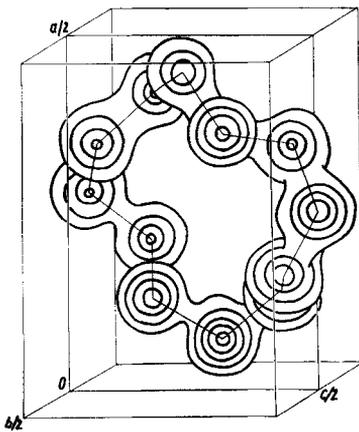


Fig. 5. *Azacyclododecan-hydrochlorid*. Dreidimensionale F_0 -Synthese Konturen in den (a, c) -Ebenen der Atomzentren in Abständen von $1e/\text{Å}^3$, beginnend bei $1e/\text{Å}^3$

Tabelle 1. *Azacyclododecan-hydrobromid*. Beobachtete (F_o) und berechnete (F_c) Strukturfaktoren im $100 \times$ absoluten Maßstab

Mit * bezeichnete F_o -Werte sind Grenzwerte nicht beobachtbarer Reflexe

h k l		F_o	F_c	h k l		F_o	F_c	h k l		F_o	F_c			
0	0	0	2190	-2154	6	0	0	630	-720	9	0	0	1860	-1794
0	0	0	1890	-1854	6	0	0	660	-777	9	0	1	1740	-1670
0	0	0	1578	-1542	6	0	0	690	-834	9	0	2	1620	-1546
0	0	0	1146	-1110	6	0	0	720	-891	9	0	3	1500	-1422
0	0	0	696	-660	6	0	0	750	-948	9	0	4	1380	-1298
0	0	0	234	-222	6	0	0	780	-1005	9	0	5	1260	-1174
0	0	0	0	0	6	0	0	810	-1062	9	0	6	1140	-1050
0	0	0	0	0	6	0	0	840	-1119	9	0	7	1020	-926
0	0	0	0	0	6	0	0	870	-1176	9	0	8	900	-802
0	0	0	0	0	6	0	0	900	-1233	9	0	9	780	-678
0	0	0	0	0	6	0	0	930	-1290	9	0	10	660	-554
0	0	0	0	0	6	0	0	960	-1347	9	0	11	540	-430
0	0	0	0	0	6	0	0	990	-1404	9	0	12	420	-306
0	0	0	0	0	6	0	0	1020	-1461	9	0	13	300	-182
0	0	0	0	0	6	0	0	1050	-1518	9	0	14	180	-58
0	0	0	0	0	6	0	0	1080	-1575	9	0	15	60	166
0	0	0	0	0	6	0	0	1110	-1632	9	0	16	0	342
0	0	0	0	0	6	0	0	1140	-1689	9	0	17	0	618
0	0	0	0	0	6	0	0	1170	-1746	9	0	18	0	894
0	0	0	0	0	6	0	0	1200	-1803	9	0	19	0	1170
0	0	0	0	0	6	0	0	1230	-1860	9	0	20	0	1446
0	0	0	0	0	6	0	0	1260	-1917	9	0	21	0	1722
0	0	0	0	0	6	0	0	1290	-1974	9	0	22	0	1998
0	0	0	0	0	6	0	0	1320	-2031	9	0	23	0	2274
0	0	0	0	0	6	0	0	1350	-2088	9	0	24	0	2550
0	0	0	0	0	6	0	0	1380	-2145	9	0	25	0	2826
0	0	0	0	0	6	0	0	1410	-2202	9	0	26	0	3102
0	0	0	0	0	6	0	0	1440	-2259	9	0	27	0	3378
0	0	0	0	0	6	0	0	1470	-2316	9	0	28	0	3654
0	0	0	0	0	6	0	0	1500	-2373	9	0	29	0	3930
0	0	0	0	0	6	0	0	1530	-2430	9	0	30	0	4206
0	0	0	0	0	6	0	0	1560	-2487	9	0	31	0	4482
0	0	0	0	0	6	0	0	1590	-2544	9	0	32	0	4758
0	0	0	0	0	6	0	0	1620	-2601	9	0	33	0	5034
0	0	0	0	0	6	0	0	1650	-2658	9	0	34	0	5310
0	0	0	0	0	6	0	0	1680	-2715	9	0	35	0	5586
0	0	0	0	0	6	0	0	1710	-2772	9	0	36	0	5862
0	0	0	0	0	6	0	0	1740	-2829	9	0	37	0	6138
0	0	0	0	0	6	0	0	1770	-2886	9	0	38	0	6414
0	0	0	0	0	6	0	0	1800	-2943	9	0	39	0	6690
0	0	0	0	0	6	0	0	1830	-3000	9	0	40	0	6966
0	0	0	0	0	6	0	0	1860	-3057	9	0	41	0	7242
0	0	0	0	0	6	0	0	1890	-3114	9	0	42	0	7518
0	0	0	0	0	6	0	0	1920	-3171	9	0	43	0	7794
0	0	0	0	0	6	0	0	1950	-3228	9	0	44	0	8070
0	0	0	0	0	6	0	0	1980	-3285	9	0	45	0	8346
0	0	0	0	0	6	0	0	2010	-3342	9	0	46	0	8622
0	0	0	0	0	6	0	0	2040	-3399	9	0	47	0	8898
0	0	0	0	0	6	0	0	2070	-3456	9	0	48	0	9174
0	0	0	0	0	6	0	0	2100	-3513	9	0	49	0	9450
0	0	0	0	0	6	0	0	2130	-3570	9	0	50	0	9726
0	0	0	0	0	6	0	0	2160	-3627	9	0	51	0	10002
0	0	0	0	0	6	0	0	2190	-3684	9	0	52	0	10278
0	0	0	0	0	6	0	0	2220	-3741	9	0	53	0	10554
0	0	0	0	0	6	0	0	2250	-3798	9	0	54	0	10830
0	0	0	0	0	6	0	0	2280	-3855	9	0	55	0	11106
0	0	0	0	0	6	0	0	2310	-3912	9	0	56	0	11382
0	0	0	0	0	6	0	0	2340	-3969	9	0	57	0	11658
0	0	0	0	0	6	0	0	2370	-4026	9	0	58	0	11934
0	0	0	0	0	6	0	0	2400	-4083	9	0	59	0	12210
0	0	0	0	0	6	0	0	2430	-4140	9	0	60	0	12486
0	0	0	0	0	6	0	0	2460	-4197	9	0	61	0	12762
0	0	0	0	0	6	0	0	2490	-4254	9	0	62	0	13038
0	0	0	0	0	6	0	0	2520	-4311	9	0	63	0	13314
0	0	0	0	0	6	0	0	2550	-4368	9	0	64	0	13590
0	0	0	0	0	6	0	0	2580	-4425	9	0	65	0	13866
0	0	0	0	0	6	0	0	2610	-4482	9	0	66	0	14142
0	0	0	0	0	6	0	0	2640	-4539	9	0	67	0	14418
0	0	0	0	0	6	0	0	2670	-4596	9	0	68	0	14694
0	0	0	0	0	6	0	0	2700	-4653	9	0	69	0	14970
0	0	0	0	0	6	0	0	2730	-4710	9	0	70	0	15246
0	0	0	0	0	6	0	0	2760	-4767	9	0	71	0	15522
0	0	0	0	0	6	0	0	2790	-4824	9	0	72	0	15798
0	0	0	0	0	6	0	0	2820	-4881	9	0	73	0	16074
0	0	0	0	0	6	0	0	2850	-4938	9	0	74	0	16350
0	0	0	0	0	6	0	0	2880	-4995	9	0	75	0	16626
0	0	0	0	0	6	0	0	2910	-5052	9	0	76	0	16902
0	0	0	0	0	6	0	0	2940	-5109	9	0	77	0	17178
0	0	0	0	0	6	0	0	2970	-5166	9	0	78	0	17454
0	0	0	0	0	6	0	0	3000	-5223	9	0	79	0	17730
0	0	0	0	0	6	0	0	3030	-5280	9	0	80	0	18006
0	0	0	0	0	6	0	0	3060	-5337	9	0	81	0	18282
0	0	0	0	0	6	0	0	3090	-5394	9	0	82	0	18558
0	0	0	0	0	6	0	0	3120	-5451	9	0	83	0	18834
0	0	0	0	0	6	0	0	3150	-5508	9	0	84	0	19110
0	0	0	0	0	6	0	0	3180	-5565	9	0	85	0	19386
0	0	0	0	0	6	0	0	3210	-5622	9	0	86	0	19662
0	0	0	0	0	6	0	0	3240	-5679	9	0	87	0	19938
0	0	0	0	0	6	0	0	3270	-5736	9	0	88	0	20214
0	0	0	0	0	6	0	0	3300	-5793	9	0	89	0	20490
0	0	0	0	0	6	0	0	3330	-5850	9	0	90	0	20766
0	0	0	0	0	6	0	0	3360	-5907	9	0	91	0	21042
0	0	0	0	0	6	0	0	3390	-5964	9	0	92	0	21318
0	0	0	0	0	6	0	0	3420	-6021	9	0	93	0	21594
0	0	0	0	0	6	0	0	3450	-6078	9	0	94	0	21870
0	0	0	0	0	6	0	0	3480	-6135	9	0	95	0	22146
0	0	0	0	0	6	0	0	3510	-6192	9	0	96	0	22422
0	0	0	0	0	6	0	0	3540	-6249	9	0	97	0	22698
0	0	0	0	0	6	0	0	3570	-6306	9	0	98	0	22974
0	0	0	0	0	6	0	0	3600	-6363	9	0	99	0	23250
0	0	0	0	0	6	0	0	3630	-6420	9	0	100	0	23526
0	0	0	0	0	6	0	0	3660	-6477	9	0	101	0	23802
0	0	0	0	0	6	0	0	3690	-6534	9	0	102	0	24078
0	0	0	0	0	6	0	0	3720	-6591	9	0	103	0	24354
0	0	0	0	0	6	0	0	3750	-6648	9	0	104	0	24630
0	0	0	0	0	6	0	0	3780	-6705	9	0	105	0	24906
0	0	0	0	0	6	0	0	3810	-6762	9	0	106	0	25182
0	0	0	0	0	6	0	0	3840	-6819	9	0	107	0	25458
0	0	0	0	0	6	0	0	3870	-6876	9	0	108	0	25734
0	0	0	0	0	6	0	0	3900	-6933	9	0	109	0	26010
0	0	0	0	0	6	0	0	3930	-6990	9	0	110	0	26286
0	0	0	0	0	6	0	0	3960	-7047	9	0	111	0	26562
0	0	0	0	0	6	0	0	3990	-7104	9	0	112	0	26838

Tabelle 3. *Azacyclododecan-hydrochlorid*. Beobachtete (F_0) und berechnete (F_c) Strukturfaktoren im $100 \times$ absoluten MaßstabMit * bezeichnete F_0 -Werte sind Grenzwerte nicht beobachtbarer Reflexe

h	k	l	F_0	F_c
0	0	0	100	100
1	0	0	100	100
2	0	0	100	100
3	0	0	100	100
4	0	0	100	100
5	0	0	100	100
6	0	0	100	100
7	0	0	100	100
8	0	0	100	100
9	0	0	100	100
10	0	0	100	100
11	0	0	100	100
12	0	0	100	100
0	1	0	100	100
0	2	0	100	100
0	3	0	100	100
0	4	0	100	100
0	5	0	100	100
0	6	0	100	100
0	7	0	100	100
0	8	0	100	100
0	9	0	100	100
0	10	0	100	100
0	11	0	100	100
0	12	0	100	100
0	0	1	100	100
0	0	2	100	100
0	0	3	100	100
0	0	4	100	100
0	0	5	100	100
0	0	6	100	100
0	0	7	100	100
0	0	8	100	100
0	0	9	100	100
0	0	10	100	100
0	0	11	100	100
0	0	12	100	100
1	1	1	100	100
2	1	1	100	100
3	1	1	100	100
4	1	1	100	100
5	1	1	100	100
6	1	1	100	100
7	1	1	100	100
8	1	1	100	100
9	1	1	100	100
10	1	1	100	100
11	1	1	100	100
12	1	1	100	100
1	2	1	100	100
2	2	1	100	100
3	2	1	100	100
4	2	1	100	100
5	2	1	100	100
6	2	1	100	100
7	2	1	100	100
8	2	1	100	100
9	2	1	100	100
10	2	1	100	100
11	2	1	100	100
12	2	1	100	100
1	3	1	100	100
2	3	1	100	100
3	3	1	100	100
4	3	1	100	100
5	3	1	100	100
6	3	1	100	100
7	3	1	100	100
8	3	1	100	100
9	3	1	100	100
10	3	1	100	100
11	3	1	100	100
12	3	1	100	100
1	4	1	100	100
2	4	1	100	100
3	4	1	100	100
4	4	1	100	100
5	4	1	100	100
6	4	1	100	100
7	4	1	100	100
8	4	1	100	100
9	4	1	100	100
10	4	1	100	100
11	4	1	100	100
12	4	1	100	100
1	5	1	100	100
2	5	1	100	100
3	5	1	100	100
4	5	1	100	100
5	5	1	100	100
6	5	1	100	100
7	5	1	100	100
8	5	1	100	100
9	5	1	100	100
10	5	1	100	100
11	5	1	100	100
12	5	1	100	100
1	6	1	100	100
2	6	1	100	100
3	6	1	100	100
4	6	1	100	100
5	6	1	100	100
6	6	1	100	100
7	6	1	100	100
8	6	1	100	100
9	6	1	100	100
10	6	1	100	100
11	6	1	100	100
12	6	1	100	100
1	7	1	100	100
2	7	1	100	100
3	7	1	100	100
4	7	1	100	100
5	7	1	100	100
6	7	1	100	100
7	7	1	100	100
8	7	1	100	100
9	7	1	100	100
10	7	1	100	100
11	7	1	100	100
12	7	1	100	100
1	8	1	100	100
2	8	1	100	100
3	8	1	100	100
4	8	1	100	100
5	8	1	100	100
6	8	1	100	100
7	8	1	100	100
8	8	1	100	100
9	8	1	100	100
10	8	1	100	100
11	8	1	100	100
12	8	1	100	100
1	9	1	100	100
2	9	1	100	100
3	9	1	100	100
4	9	1	100	100
5	9	1	100	100
6	9	1	100	100
7	9	1	100	100
8	9	1	100	100
9	9	1	100	100
10	9	1	100	100
11	9	1	100	100
12	9	1	100	100
1	10	1	100	100
2	10	1	100	100
3	10	1	100	100
4	10	1	100	100
5	10	1	100	100
6	10	1	100	100
7	10	1	100	100
8	10	1	100	100
9	10	1	100	100
10	10	1	100	100
11	10	1	100	100
12	10	1	100	100
1	11	1	100	100
2	11	1	100	100
3	11	1	100	100
4	11	1	100	100
5	11	1	100	100
6	11	1	100	100
7	11	1	100	100
8	11	1	100	100
9	11	1	100	100
10	11	1	100	100
11	11	1	100	100
12	11	1	100	100
1	12	1	100	100
2	12	1	100	100
3	12	1	100	100
4	12	1	100	100
5	12	1	100	100
6	12	1	100	100
7	12	1	100	100
8	12	1	100	100
9	12	1	100	100
10	12	1	100	100
11	12	1	100	100
12	12	1	100	100

Aus den beiden Projektionen liess sich ein dreidimensionales Modell der Struktur (ohne Wasserstoffatome) entwickeln, für welches die Strukturfaktorrechnung für alle 712 F_0 -Werte einen R -Faktor von 0,21 ergab. Die daraufhin gerechnete dreidimensionale F_0 -Synthese (Fig. 5) wies neben der eingegebenen Struktur keine zusätzlichen Pike mehr auf. Mit einer Reihe von vier aufeinanderfolgenden dreidimensionalen Differenz-Synthesen wurden die Strukturparameter (Berücksichtigung der thermischen Bewegung der Atome durch isotrope B -Werte) verfeinert. Nach der dritten Differenz-Synthese wurden für alle Atome im Ring unter Annahme von lokaler $mm2$ -Symmetrie die Wasserstofflagen berechnet. Alle diese Lagen entsprachen Gebieten positiver Elektronendichte in der dritten Differenz-Synthese. Durch Einführen der Wasserstoffparameter (angenommenes B von $6,0 \text{ \AA}^2$) in die Strukturfaktorrechnung sank der R -Faktor von 0,13 auf 0,11. Die letzte Differenz-Synthese ergab darnach eine ziemlich flache Elektronendichteverteilung, welche nur in der Gegend des Chloratoms durch die ausgeprägte Anisotropie dieses Atoms gestört war. Weitere Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren wurden indessen nicht durchgeführt.

Die Strukturfaktorrechnungen wurden mit den üblichen Atomform-Funktionen für Kohlenstoff, Stickstoff und Chlor [2], Brom [3] und Wasserstoff [4] ausgeführt. Die in den Tab. 1 und 3 zusammengestellten F_c -Werte sind mit den Parametern der Tab. 2, 4 und 5 berechnet.

Tabelle 4. *Azacyclododecan-hydrochlorid. Koordination und isotrope Temperaturfaktoren*

	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$		x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
C1	0,1211	-0,2352	0,1250	5,5	C7	0,3875	0,2904	0,3676	6,8
C2	0,1832	-0,4646	0,0834	5,8	C8	0,3523	0,1444	0,4787	6,5
C3	0,2588	-0,4260	-0,0295	6,1	C9	0,2664	0,2600	0,5615	6,1
C4	0,3380	-0,1437	0,0340	6,5	C10	0,1717	0,1800	0,4594	5,8
C5	0,4108	-0,1622	0,1510	6,8	C11	0,1250	-0,1438	0,4048	5,5
C6	0,4583	0,1323	0,2650	7,0	N12	0,0622	-0,2366	0,2583	5,3
					Cl13	-0,0660	0,1840	0,2420	5,3

Tabelle 5. *Azacyclododecan-hydrochlorid. Berechnete Wasserstoffkoordinaten mit beobachteter Elektronendichte in der 3. Differenzsynthese*

	x	y	z	$(e/\text{\AA}^3)$		x	y	z	$(e/\text{\AA}^3)$
C1	0,168	-0,023	0,146	0,42	C7	0,323	0,303	0,303	0,35
	0,770	-0,263	0,031	0,34	C8	0,424	0,515	0,424	0,40
C2	0,134	-0,678	0,040	0,32		0,415	0,170	0,557	0,27
	0,222	-0,466	0,183	0,28	C9	0,330	-0,088	0,423	0,40
C3	0,220	-0,433	-0,131	0,32		0,288	0,494	0,615	0,30
	0,295	-0,610	-0,066	0,30		0,252	0,180	0,654	0,25
C4	0,302	0,039	0,078	0,29	C10	0,188	0,252	0,365	0,27
	0,379	-0,096	-0,057	0,19		0,117	0,302	0,516	0,33
C5	0,469	-0,271	0,097	0,36	C11	0,080	-0,199	0,488	0,38
	0,372	-0,303	0,207	0,34		0,183	-0,269	0,394	0,40
C6	0,497	0,271	0,207	0,39	N12	0,008	-0,099	0,269	0,15
	0,518	0,106	0,332	0,42		0,016	-0,452	0,237	0,35

4. Resultate. – Die Bindungslängen, Valenz- und Torsionswinkel für Azacyclododecan-hydrochlorid sind in Tab. 6 angegeben. Die Fig. 6 zeigt zwei Ansichten der Molekel, bezogen auf ein molekulares orthogonales Achsensystem. Die nach CRUICK-

SHANK [5] aus der vierten Differenz-Synthese berechneten Standardabweichungen für die Atompositionen betragen im Mittel für Kohlenstoff 0,008, für Stickstoff 0,007 und für das Chlor 0,002 Å²).

Tabelle 6. Azacyclododecan-hydrochlorid. Bindungslängen, Valenz- und Torsionswinkel
Bindungslängen (Å)

C1-C2	1,525	C7-C8	1,527
C2-C3	1,546	C8-C9	1,534
C3-C4	1,551	C9-C10	1,533
C4-C5	1,556	C10-C11	1,546
C5-C6	1,544	C11-N12	1,536
C6-C7	1,538	N12-C1	1,529
N12-C113	3,061	N12-C114	3,069
Valenzwinkel			
C1-C2-C3	112,9°	C7-C8-C9	112,1°
C2-C3-C4	112,4°	C8-C9-C10	111,7°
C3-C4-C5	110,5°	C9-C10-C11	113,3°
C4-C5-C6	113,4°	C10-C11-N12	111,6°
C5-C6-C7	116,2°	C11-N12-C1	115,2°
C6-C7-C8	111,1°	N12-C1-C2	112,7°
C1-N12-C113	97,9°	C11-N12-C113	113,9°
C1-N12-C114	115,9°	C11-N12-C114	102,8°
C113-N12-C114	111,5°		
Torsionswinkel (Ring)			
C1-C2-C3-C4	63,8°	C7-C8-C9-C10	67,4°
C2-C3-C4-C5	71,0°	C8-C9-C10-C11	68,7°
C3-C4-C5-C6	-153,4°	C9-C10-C11-N12	-155,1°
C4-C5-C6-C7	66,6°	C10-C11-N12-C1	70,4°
C5-C6-C7-C8	71,1°	C11-N12-C1-C2	68,1°
C6-C7-C8-C9	-168,6°	N12-C1-C2-C3	-168,2°

5. Diskussion. – Der protonierte Azacyclododecan-Ring weist die erwartete Konformation mit den energetisch günstigen, gestaffelten partiellen Konformationen auf. Acht der zwölf Torsionswinkel sind ungefähr 60° (synklinal) und die übrigen vier sind etwa 160° (antiperiplanar). Betrachtet man diesen heterocyclischen Zwölfring als Punktgerüst (Fig. 6), so weicht er etwas von der idealen 422-Symmetrie ab. Es ist indessen schwierig zu beurteilen, in welchem Masse die Verzerrungen von experimentellen Fehlern herrühren, und inwiefern sie auf den Einschluss des Stickstoffatoms zurückzuführen sind. Immerhin darf man sagen, dass die Anwesenheit des Stickstoffatoms keine wesentliche Veränderung in der Konformation des Ringes verursacht. Abgesehen von der etwas höheren Elektronendichte unterscheidet sich das Stickstoffatom kaum von den andern drei «Eck»-Kohlenstoffatomen des Ringes. Seine Lage als «Eck»-Atom (ohne transannulares Wasserstoffatom) erlaubt dem protonierten Stickstoffatom zwei Wasserstoffbrücken zu den benachbarten Chlor-Ionen zu bilden. Tatsächlich betragen die beiden Stickstoff-Chlor-Abstände 3,061 und 3,069 Å, und die

²⁾ Die Kurvaturen ($\partial^2 \rho / \partial x^2$) = $(4 \pi / a^2 V) \Sigma \Sigma \Sigma f^o Th^2$ usw. wurden mit $B = 6,0 \text{ \AA}^2$ für Kohlenstoff und $B = 5,0 \text{ \AA}^2$ für Stickstoff und Chlor berechnet. Die Summationen erstrecken sich über den Bereich $\sin \theta / 2 = 0,53$.

beiden berechneten Lagen für die Wasserstoffatome des Stickstoffes liegen beinahe exakt auf den Verbindungsgeraden N-Cl. Die hier gefundenen Stickstoff-Chlor-Abstände sind im Vergleich zu den entsprechenden Abständen bspw. beiden Hydrochloriden von 1,6-*trans*- und 1,6-*cis*-Diaminocyclododecan [6], welche etwa 3,20 Å betragen, recht kurz und deuten auf stabile Wasserstoffbrücken hin. Das drückt sich experimentell darin aus, dass der *B*-Wert des Stickstoffatoms der niedrigste im Ring ist, und dass die der Ringatome mit zunehmender Entfernung vom Stickstoff immer grösser werden.

Die im Ring auftretenden Valenzwinkel liegen zwischen 110,5 und 116,2°. Der Mittelwert beträgt 112,3°. Die gefundenen Werte liegen somit alle im selben Bereich wie die in vielen Paraffinketten und ungespannten Ringen beobachteten Winkel (z. B. Butan, 112,4° [7]; $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$, 112,3° [8]; $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$, 112,2° [9]; Cyclohexan, 111,6° [10]) und deuten keineswegs auf eine aussergewöhnliche BAEYER-Spannung hin.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über ein anderes Cyclododecan-Derivat, (13,13-Dimethyl-13-azoniabicyclo[10.1.0]tridecan-jodid), [11], steht die gefundene Zwölfringkonformation in erfreulich guter Übereinstimmung mit dem hier beschriebenen Modell. Es liegt deshalb nahe anzunehmen, dass diese Zwölfringkonformation typisch ist für Cyclododecan-Derivate. Diese Annahme erscheint auch sinnvoll, wenn man das Bauprinzip dieses Ringes mit dem der *n*-Paraffine vergleicht.

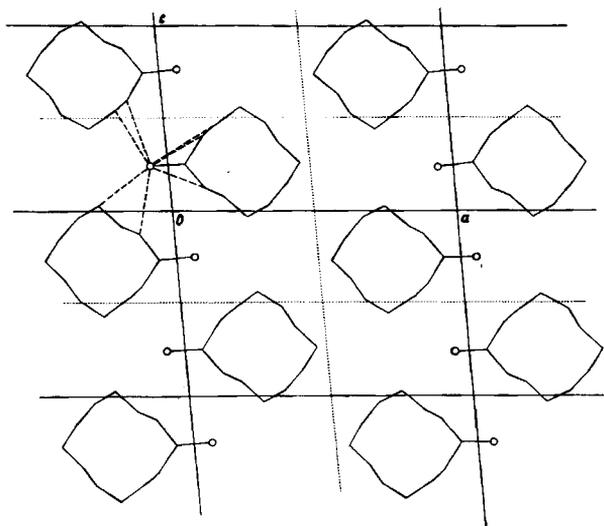


Fig. 7. Azacyclododecan-hydrochlorid. Packung der Molekel in der [010]-Projektion

Die Packung im Kristall ist ionischer Natur und wird im wesentlichen durch parallel zur *b*-Achse verlaufende und über Wasserstoffbrücken stabilisierte Zickzackketten $\dots\text{H}-\text{N}^+-\text{H}\dots\text{Cl}^-\dots\text{H}-\text{N}^+-\text{H}\dots\text{Cl}^-\dots$ bedingt. Diese Zickzackketten bilden Schichten von etwa 2 Å Dicke parallel zur Ebene $x = 0$ im gegenseitigen Abstand der *a*-Translation. Aus diesen durch ionische Kräfte stabilisierten Schichten ragen die Ringe in die Zwischenräume. Die Packung der Ringe, einerseitsgegeben durch die Stickstoffatome als Anknüpfungspunkte in der ionischen Schicht, ist dergestalt,

dass die intermolekularen Abstände von benachbarten, parallelen C_4 -Ketten zwischen 4,0 und 5,0 Å liegen.

Die Rechnungen zu Beginn dieser Analyse wurden in verdankenswerter Weise von der Lochkartensektion der PTT, Zürich, ausgeführt. Die übrigen Rechnungen wurden auf der dem Laboratorium zur Verfügung gestellten IBM-1620-Rechenanlage besorgt.

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

SUMMARY

Crystals of azacyclododecane hydrochloride ($a = 13.77$, $b = 5.07$, $c = 9.67$ Å, $\alpha = 109^\circ 26'$, $\beta = 90^\circ 22'$, $\gamma = 101^\circ 16'$) and hydrobromide ($a = 13.53$, $b = 5.19$, $c = 9.45$ Å, $\alpha = 99^\circ 40'$, $\beta = 83^\circ 57'$, $\gamma = 98^\circ 28'$) are isomorphous, space group $P\bar{1}$, $Z = 2$. The conformation of the 12-membered ring has been established from three-dimensional X-ray analysis. It corresponds closely to the idealized model with 422-symmetry, containing 8 syn-clinal and 4 anti-periplanar partial conformations.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. D. DUNITZ & H. M. M. SHEARER, *Helv.* **43**, 18 (1960).
- [2] J. BERGHUIS, I. M. HAANAPPEL, M. POTTERS, B. O. LOOPSTRA, C. H. MCGILLAVRY & A. L. VEENENDAAL, *Acta crystallogr.* **8**, 478 (1955).
- [3] L. H. THOMAS & K. UMEDA, *J. chem. Physics* **26**, 293 (1957).
- [4] R. MACWEENY, *Acta crystallogr.* **4**, 513 (1951).
- [5] D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta crystallogr.* **2**, 65 (1949).
- [6] E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **44**, 2027 (1961); K. VENKATESAN & J. D. DUNITZ, *Helv.* **44**, 2035 (1961).
- [7] R. A. BONHAM & L. S. BARTELL, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 3491 (1959).
- [8] A. E. SMITH, *J. chem. Physics* **21**, 2229 (1953).
- [9] H. M. M. SHEARER & V. VAND, *Acta crystallogr.* **9**, 379 (1956).
- [10] M. DAVIS & O. HASSEL, *Acta chim. scand.* **17**, 1181 (1963).
- [11] L. M. TREFONAS & J. COUVILLON, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3186 (1963).

124. Weitere Alkaloide aus den Blättern von *Pleiocarpa tubicina*; Umwandlung von (–)-Quebrachamin in (+)-1,2-Dehydroaspido- spermidin

6. Mitteilung über *Pleiocarpa*-Alkaloide [1]¹⁾

von B. W. Bycroft, D. Schumann, M. B. Patel und H. Schmid

(16. IV. 64)

Bei der Weiterführung unserer Arbeiten über die Alkaloide aus den Blättern von *Pleiocarpa tubicina* STAFF (*P. pycnantha* K. SCHUM. STAFF, *var. tubicina* STAFF PICHON) haben wir in kleinen Mengen die folgenden Basen isoliert: (+)-Quebrachamin ((+)-I)²⁾, (–)-1,2-Dehydroaspidospermidin((–)-II)²⁾, (–)-Pleioarpinin (III) und

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 1151.

²⁾ Die Formeln repräsentieren die absoluten Konfigurationen [2].