

155. Die Kristallstruktur der 1,6-Methano-cyclodecapentaen-2-carbonsäure

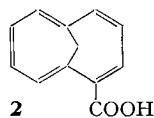
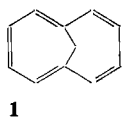
von M. Dobler und J. D. Dunitz

(30. VI. 65)

Die Eigenschaften des von VOGEL & ROTH [1] kürzlich hergestellten 1,6-Methano-cyclodecapentaens **1** deuten auf eine weitgehende Delokalisierung des π -Elektronensystems mit entsprechender Aromatizität hin. Im besonderen sind das NMR.-Spektrum [1], das völlige Fehlen von Polymerisationsreaktionen und das inerte Verhalten gegen Maleinsäureanhydrid [2] vereinbar mit einem aromatischen System. Für das Verständnis dieser neuen Klasse von Verbindungen ist die Bestimmung der genauen Geometrie dieser Molekel offensichtlich von Interesse. Die folgenden Fragen sind dabei von besonderer Wichtigkeit:

- a) Die Geometrie des 10- π -Elektronenperimeters; Art und Grösse der Abweichungen von ebener Anordnung;
- b) die Länge der C-C-Bindungen, insbesondere ob alle Bindungen etwa gleich sind wie z. B. in Naphtalin [3], oder ob eine Variation im Doppelbindungscharakter feststellbar ist;
- c) die Grösse des Winkels an der Methylenbrücke, für den die ^{13}C -H-Kopplungskonstante der Methylenwasserstoffe (142 cps) auf einen Winkel von weniger als 90° [2] hindeutet.

Der Kohlenwasserstoff **1** selbst hat einen relativ tiefen Schmelzpunkt von 29° , der ihn für eine Kristallstrukturuntersuchung bei Zimmertemperatur ungeeignet erscheinen lässt. Prof. VOGEL konnte uns jedoch die Monocarbonsäure **2** zur Verfügung stellen, wofür wir ihm an dieser Stelle danken möchten. Die Resultate der detaillierten Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung werden im folgenden beschrieben.



1. *Kristalldaten.* 1,6-Methano-cyclodecapentaen-2-carbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Molekulargewicht 186,1. Monoklin, $a = 7,59$, $b = 8,75$, $c = 15,02$ Å, $\gamma = 108^\circ 5'$, $U = 949$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1,28$. Raumgruppe $P2_1/b$ (1st setting). Absorptionskoeffizient für $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung: $\mu = 1,0$ cm⁻¹. Gelbe, nadelförmige Kristalle entlang a , umkristallisiert aus einem Dioxan/Wasser-Gemisch.

Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf 30° -Präzessionsaufnahmen berechnet ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung). Die Genauigkeit beträgt unter Einschluss apparativer Fehlerquellen etwa 0,15%.

2. *Intensitätsmessungen.* Die Intensitätsmessungen erfolgten auf dem «Line» Diffractometer der Firma HILGER & WATTS. Es wurden die Schichten $0kl$ bis $8kl$ mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ausgemessen bis $\sin \theta/\lambda = 0,65$. Der verwendete Kristall hatte Abmessungen von $0,3 \times 0,5 \times 1,4$ mm. Wegen der geringen Absorption wurde auf Absorptionskorrekturen verzichtet. Von den ausgemessenen

2300 Reflexen hatten 878 Reflexe Intensitäten, die grösser waren als die 4fache Standardabweichung.

Zur Bestimmung der Strukturfaktoren auf absolutem Maßstab wurde mit allen 2300 Reflexen innerhalb des Bereichs bis $\sin \theta/\lambda = 0,65$ eine WILSON-Statistik [4] berechnet. Daraus wurde auch der mittlere Temperaturfaktor $B = 4,15 \text{ \AA}^2$ bestimmt.

3. *Strukturanalyse.* Die Abwesenheit eines Schweratoms in der Molekel führte uns zur Anwendung direkter Methoden. Die F_h^2 -Werte wurden in die normalisierten Strukturaktoren E_h [5] umgewandelt, wobei

$$E_h^2 = \frac{F_h^2}{\exp(-2B \cdot \sin^2 \theta/\lambda^2) \cdot \sum_{i=1}^N f_i^2}.$$

f_i ist der Streufaktor für das i -te Atom, N die Anzahl Atome in der Einheitszelle. Für B wurde der aus der WILSON-Statistik erhaltene Wert von $4,15 \text{ \AA}^2$ angenommen.

Die grundlegende Beziehung zur Vorzeichenbestimmung ist die SAYRE-COCHRAN-ZACHARIASEN-Beziehung [6] [7] [8]:

$$s(h) \cdot s(h') \cdot s(h+h') = +1 \quad (1)$$

(s bedeutet «Vorzeichen von»).

Die Wahrscheinlichkeit für die Gültigkeit dieser Beziehung ist für den Fall gleicher Atome angenähert gegeben durch (COCHRAN & WOOLFSON, [9]):

$$P_+(E(h) \cdot E(h') \cdot E(h+h')) = 1/2 + 1/2 \operatorname{tgh} \frac{\pi}{\sqrt{N}}, \quad (2)$$

wobei $\pi = [E_h \cdot E_{h'} \cdot E_{h+h'}]$.

KLUG [10] hat gezeigt, dass die durch (2) gegebene Wahrscheinlichkeit eher zu klein ist. Nachdem eine genügende Anzahl Vorzeichen für Reflexe mit den grössten E -Werten gefunden worden ist, können weitere Vorzeichen erhalten werden durch die Anwendung der Beziehung

$$s(h) = s \sum_{h'} E_{h'} \cdot E_{h+h'}, \quad (3)$$

die durch SAYRE [6] und HAUPTMANN, KARLE [11] aufgestellt wurde.

Die von uns verfolgte Strategie zur Vorzeichenbestimmung folgte weitgehend der von ZACHARIASEN [8] eingeführten und kürzlich z. B. bei der Analyse von 3-Indolessigsäure (KARLE, BRITTS & GUM, [12]) und 1-Cyclohexenyl-1-cyclobutendion (KARLE, BRITTS & BRENNER, [13]) beschriebenen Methode. Diese beiden Verbindungen kristallisieren in der gleichen Raumgruppe C_{2h}^5 wie die 1,6-Methanocyclodecapentaen-2-carbonsäure. Im vorliegenden Fall sind 48 Kohlenstoffatome und 8 Sauerstoffatome in der Einheitszelle vorhanden. In erster Näherung können diese als von gleichem Streuvermögen betrachtet werden. Wird demnach in Gleichung (2) $N = 56$ eingesetzt, erhält man für ein Tripel von Reflexen mit $\pi \geq 20$ eine Wahrscheinlichkeit $P_+ \geq 0,995$ für $s(h) \cdot s(h') \cdot s(h+h') = +1$.

Es wurde nun eine Liste aller $E_h \cdot E_{h'} \cdot E_{h+h'}$ -Tripel mit $E \geq 1,5$ aufgestellt (FORTRAN-Programm für die CDC 1604 des Rechenzentrums der ETH [14]). Die Vorzeichen von 3 linear unabhängigen Reflexen werden willkürlich als positiv angenommen (diese definieren nur den Ursprung), und für vier weitere Reflexe werden die Vorzeichen mit Hilfe von Buchstaben (a, b, c, d) spezifiziert. Diese 7 Reflexe sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Gewählte Reflexe*

Reflexe	1 $\bar{5}$ 2	1 2 10	1 2 13	4 4 7	6 2 4	6 $\bar{4}$ 11	0 2 0
<i>E</i>	3,26	3,19	3,31	2,82	2,96	3,35	3,29
sig (<i>E</i>)	+	+	+	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>

Diese 7 Reflexe wurden gewählt, weil sie in mehreren Tripeln mit $\pi > 20$ vorkommen und relativ grosse *E*-Werte aufweisen. Es wurden 41 Tripel mit 51 unabhängigen Reflexen gefunden mit $\pi > 20$. Durch die Auswertung dieser Tripel konnten wahrscheinliche Vorzeichen in Form von Buchstabenkombinationen für 32 zusätzliche Reflexe erhalten werden. Ausserdem wurde zweimal die Beziehung $ac = d$ erhalten, was die Eliminierung von *d* ermöglichte. Der Reflex (510) erhielt nun neu *x* zugeordnet, was weitere 6 symbolische Beziehungen ergab. Von den 51 Reflexen, die in Tripeln mit $\pi > 20$ auftraten, konnten also bereits die Vorzeichen von 46 Reflexen in Form von Kombinationen der vier Buchstaben *a*, *b*, *c*, *x* und der 3 den Ursprung fixierenden Vorzeichen festgelegt werden.

In der nächsten Stufe wurden weitere 53 Tripel mit π zwischen 18,0 und 20,0 einbezogen ($P_+ \geq 0,992$). Dadurch wurde die Anzahl der symbolisch bestimmten Vorzeichen auf 76 erhöht, und zudem wurden die Bedingungen $a = +$ (zweimal), $b = -c$, $a = -c$, $x = -b$ (viermal) erhalten. Das Symbol *x* wurde eliminiert.

31 Tripel bis $\pi \geq 17,0$ ($P_+ \geq 0,989$) ergaben 12 weitere symbolische Vorzeichen und die Bedingungen $a = +$, $b = -c$, $abc = -$, $a = c$ (dreimal). Die Zuordnung $a = +$, $b = -$, $c = +$ wurde damit wahrscheinlich. Es wurde eine vorläufige dreidimensionale FOURIER-Synthese mit den 76 *E*-Werten berechnet, deren Vorzeichen durch die Tripel mit $\pi > 18,0$ festgelegt waren. Obwohl eine Anzahl zufälliger Maxima auftraten, konnte die FOURIER-Synthese eindeutig interpretiert werden und ergab das erwartete Modell. Die Maxima der Atome C8 und C9 waren jedoch kleiner als einige der zufälligen Maxima. Wir entschieden uns deshalb, noch weitere Vorzeichen zu bestimmen.

Die Ausdehnung auf $\pi > 16,0$ (38 Tripel mit $P_+ > 0,986$) ergab 16 Vorzeichen und zahlreiche Bestätigungen der erwähnten Zuordnung. Mit den Vorzeichen von 104 Reflexen wurde nun die Formel (3) zur Vorzeichenbestimmung der Reflexe mit $E > 1,63$ angewendet. Von diesen 202 Reflexen konnten 189 mit einem Vorzeichen versehen werden, von denen sich später 2 als falsch erwiesen (nicht aus methodischen Gründen, sondern auf Grund von Schreibfehlern! Eine spätere Überprüfung zeigte dann, dass für 200 der 202 Reflexe richtige Vorzeichen hätten gefunden werden können). Mit den 189 Reflexen wurde eine zweite dreidimensionale FOURIER-Synthese gerechnet (Fig. 1). Die 14 höchsten Maxima entsprachen genau dem erwarteten Modell; die Struktur war damit gelöst.

Zu den von uns angewendeten Methoden sollen einige Bemerkungen gemacht werden. Erstens hätten die *E*-Werte für die *hk0*-Reflexe durch $\sqrt{2}$ dividiert werden sollen, um den effektiv höheren Wert der mittleren Intensität dieser Reflexe in Rechnung zu stellen, der eine Folge der in der Projektion halbierten Einheitszelle ist. Die Produkte π mit *hk0*-Reflexen waren deshalb um $\sqrt{2}$, 2 oder $2\sqrt{2}$ zu gross, je nachdem ob ein, zwei oder drei *hk0*-Reflexe darin vorkamen, und die korrekten Wahrscheinlichkeiten waren entsprechend viel kleiner als angenommen. Die Nichtberücksichti-

gung dieser Faktoren hatte jedoch keine ernsten Konsequenzen. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die erste falsche Beziehung $a = -c$ ausschliesslich auf $hk0$ -Reflexen basierte. Für dieses Tripel wurde $\pi = 18,5$ ($P_+ = 0,993$) erhalten, der korrekte Wert wäre $6,5$ ($P_+ = 0,85$) gewesen.

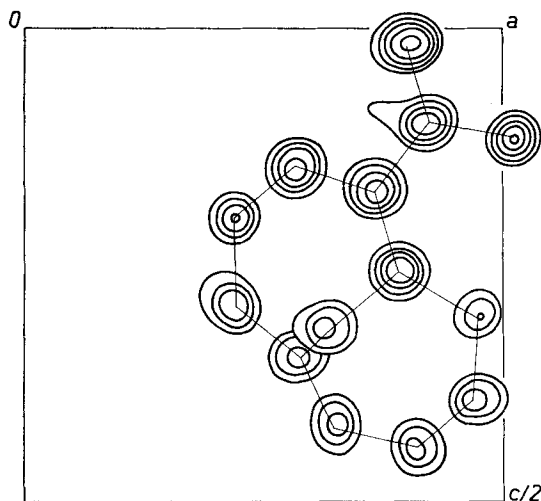


Fig. 1. Dreidimensionale FOURIER-Synthese mit 189 E -Werten. Die Elektronendichtekurven sind äquidistant auf willkürlichem Maßstab eingezeichnet.

Zweitens stachen einige Reflexe mit hohen E -Werten hervor, die in viel weniger Tripeln auftraten als andere Reflexe mit entsprechenden E -Werten und ausserdem zu einigen internen Widersprüchen führten. Die spätere Verfeinerung zeigte klar, dass diese Reflexe zu gross gemessen worden waren. Zum Beispiel war der grösste E -Wert, $E = 3,36$, der des Reflexes 501. Die Verfeinerung ergab für $F_c(501) = 13,2$ verglichen mit $F_o(501) = 32,9$. Auch hier hatte jedoch die Überschätzung den erfolgreichen Ablauf der Analyse nicht entscheidend beeinflusst.

Drittens zeigte sich, dass Fehler, die bei der Zuordnung von Vorzeichen vorkamen, fast vollständig in Form von scheinbaren Widersprüchen in späteren Stufen entdeckt werden konnten.

4. *Verfeinerung.* Aus der mit 189 E -Werten berechneten dreidimensionalen FOURIER-Synthese wurden die Maxima der Atomlagen mit Hilfe eines 27-Punkte-Näherungsverfahrens [15] bestimmt und direkt als Ausgangskordinaten für eine Voll-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung eingegeben. Verwendet wurde das für die CDC des Rechenzentrums der ETH modifizierte Programm (A.C.A. No. 317 von GANTZEL, SPARKS & TRUEBLOOD). Anisotrope Temperaturfaktoren werden als $T = \exp - (b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)$ berechnet. Die Gewichtsfunktion wurde nach HUGHES [16] bestimmt. Der Ablauf der Verfeinerung ist in Tab. 2 zusammengestellt.

Versuchsweise wurden zu den 872 verwendeten Reflexen mit Intensitäten grösser als vierfache Standardabweichung noch weitere 389 Reflexe mit kleineren Intensitäten in die Rechnung eingeschlossen (Reflexe, für die F_c grösser oder gleich F_o).

Tabelle 2. *Ablauf der Verfeinerung*

	$R(\%)$	ΣwA^2	
Anfang	22,9	—	mit isotropen Temperaturfaktoren, keine Wasserstoffatome
1. Runde	17,6	6629	
2. Runde	16,4	3500	
3. Runde	16,2	3113	
Anfang	14,8	—	berechnete H-Atomlagen ^{a)} , anisotrope Temperaturfaktoren
4. Runde	9,2	2639	
5. Runde	9,0	1153	
6. Runde	8,9	1082	
Differenzsynthese			3-dim. Differenzsynthese zur Kontrolle. Lo- kalisierung des H-Atoms der Carboxylgruppe nicht möglich
7. Runde	7,5	795	9 Reflexe korrigiert ^{b)} , H-Atomlagen anhand Koordinaten der 6. Runde neu berechnet (siehe Tab. 4)
8. Runde	6,8	721	
Differenzsynthese			zur Kontrolle der Carboxylgruppe. Siehe Fig. 3 und unter Diskussion.

^{a)} H-Atomlagen berechnet auf Grund der Koordinaten aus 3. Runde unter folgenden Annahmen: Abstand C–H für Ringatome: 1,0 Å; Abstand C–H für Methylenwasserstoffe: 1,1 Å; Winkel H–C–H: 104°. Das H-Atom der Carboxylgruppe wurde nicht eingegeben, da dessen Lage nicht mit Sicherheit festzustellen war. Siehe unter Diskussion.

^{b)} Einige offensichtlich falsche Messungen wurden auf Filmen kontrolliert und entsprechend korrigiert; wo das nicht möglich war, wurden diese von der Rechnung ausgeschlossen.

Nach 2 Runden Verfeinerung wurden Atomkoordinaten erhalten, die nicht wesentlich von den vorherigen abwichen. Das erste Modell schien uns jedoch vernünftiger, weshalb auf eine Angabe dieser Resultate verzichtet wird.

5. *Resultate.* Die am Schluss der Verfeinerung erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Tab. 3 enthält die Atomkoordinaten mit den entsprechenden Standardabweichungen, die durch Inversion der Normalgleichungsmatrix erhalten wurden. Die anisotropen Temperaturfaktoren b_{ij} sind in Tab. 4 aufgeführt. Die berechneten Koordinaten für die Wasserstoffatome sind in Tab. 5 enthalten. Diese Atome wurden in den Verfeinerungszyklen mit einem isotropen Temperaturfaktor von $B = 4,5 \text{ \AA}^2$ eingeführt, aber nicht verfeinert.

Auf eine Wiedergabe der Tabelle der F_o - und F_c -Werte wird verzichtet. Eine Kopie wird Interessenten auf Wunsch zugesandt.

6. *Diskussion.* Ein anschauliches Bild der Geometrie zeigt Fig. 2, für das die Molekel auf ein molekulares Achsensystem transformiert wurde. Die Bindungslängen und die Bindungswinkel sind aus dieser Figur und aus Tab. 6 ersichtlich. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und Bindungswinkel wurden nach den Angaben von CRUICKSHANK [17] bestimmt. Einige für die Geometrie der Molekel wichtige Torsionswinkel sind ebenfalls in Tab. 6 zusammengestellt. Ihre Standardabweichungen wurden nach HUBER [18] geschätzt.

Tabelle 3. *Koordinaten am Schluss der Verfeinerung. Standardabweichungen* $\times 10^{-4}$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C1	0,7608 (8)	0,0190 (6)	0,2599 (4)
C2	0,6989 (7)	-0,0066 (6)	0,1699 (3)
C3	0,5134 (8)	-0,0478 (7)	0,1482 (4)
C4	0,3553 (9)	-0,1112 (8)	0,2025 (4)
C5	0,3556 (9)	-0,1442 (8)	0,2929 (5)
C6	0,5100 (9)	-0,0746 (7)	0,3483 (4)
C7	0,5602 (10)	-0,1465 (8)	0,4230 (4)
C8	0,7424 (11)	-0,1210 (8)	0,4466 (4)
C9	0,8992 (9)	-0,0647 (8)	0,3906 (4)
C10	0,9052 (9)	-0,0220 (8)	0,3016 (4)
C11	0,6413 (9)	0,0797 (7)	0,3185 (4)
C12	0,8324 (8)	-0,0030 (6)	0,0965 (4)
O1	0,7711 (5)	-0,0218 (6)	0,0174 (2)
O2	1,0012 (6)	0,0226 (6)	0,1134 (3)

Tabelle 4. *Anisotrope Temperaturfaktoren*

$$T = \exp - (b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)$$

	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
C1	0,0240	0,0107	0,0045	0,0027	0,0015	0,0003
C2	0,0195	0,0120	0,0039	0,0061	-0,0004	0,0015
C3	0,0227	0,0164	0,0051	0,0131	-0,0018	0,0036
C4	0,0231	0,0237	0,0058	0,0182	0,0025	0,0028
C5	0,0242	0,0215	0,0066	0,0143	0,0073	0,0016
C6	0,0266	0,0172	0,0047	0,0167	0,0076	0,0006
C7	0,0364	0,0170	0,0046	0,0124	0,0069	0,0009
C8	0,0418	0,0207	0,0033	0,0111	-0,0013	-0,0002
C9	0,0316	0,0216	0,0040	0,0081	-0,0069	-0,0030
C10	0,0236	0,0213	0,0042	0,0087	-0,0041	-0,0018
C11	0,0302	0,0127	0,0055	0,0132	0,0063	0,0004
C12	0,0175	0,0137	0,0046	0,0028	-0,0025	0,0022
O1	0,0208	0,0301	0,0040	0,0108	-0,0032	-0,0016
O2	0,0220	0,0312	0,0042	0,0094	-0,0024	0,0001

Tabelle 5. *Berechnete Wasserstoffkoordinaten*

Annahmen: Abstand C-H für Ringatome: 1,0 Å; Abstand C-H für Methylenwasserstoffe: 1,1 Å;
Winkel H-C-H: 104°

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(3)	0,485	-0,028	0,085
H(4)	0,232	-0,137	0,173
H(5)	0,241	-0,220	0,320
H(7)	0,462	-0,221	0,460
H(8)	0,765	-0,144	0,510
H(9)	1,021	-0,055	0,419
H(10)	1,015	-0,020	0,266
H(11)	0,722	0,148	0,375
H(11)	0,573	0,154	0,282

Tabelle 6. *Molekulare Geometrie*

1. <i>Bindungslängen. Standardabweichungen</i> $\times 10^{-3}$			
C1–C2	1,426 (8) Å	C9–C10	1,386 (10) Å
C2–C3	1,381 (8)	C10–C1	1,402 (9)
C3–C4	1,414 (10)	C1–C11	1,477 (9)
C4–C5	1,388 (10)	C6–C11	1,477 (9)
C5–C6	1,412 (10)	C2–C12	1,492 (8)
C6–C7	1,397 (10)	C12–O1	1,267 (8)
C7–C8	1,378 (12)	C12–O2	1,257 (8)
C8–C9	1,415 (11)	O1–O1'	2,619
2. <i>Bindungswinkel. Standardabweichungen in Grad</i>			
C1–C2–C3	121,7 (0,2)	C7–C8–C9	126,7 (0,3)
C1–C2–C12	120,6 (0,2)	C8–C9–C10	128,4 (0,3)
C3–C2–C12	117,6 (0,3)	C9–C10–C1	122,5 (0,3)
C2–C3–C4	129,7 (0,2)	C10–C1–C2	129,0 (0,3)
C3–C4–C5	126,1 (0,2)	C10–C1–C11	116,3 (0,3)
C4–C5–C6	122,7 (0,3)	C2–C1–C11	114,3 (0,2)
C5–C6–C7	125,8 (0,3)	C1–C11–C6	99,6 (0,3)
C5–C6–C11	116,8 (0,3)	C2–C12–O1	118,0 (0,2)
C7–C6–C11	117,0 (0,3)	C2–C12–O2	120,2 (0,2)
C6–C7–C8	122,3 (0,3)	O1–C12–O2	121,7 (0,2)
3. <i>Torsionswinkel</i>			
C4–C5–C6–C7	–148,5° (1°)	C9–C10–C1–C11	24,5° (1°)
C3–C2–C1–C10	142,3	C8–C7–C6–C11	–26,8
C9–C10–C1–C2	–147,6	C4–C5–C6–C11	24,0
C8–C7–C6–C5	145,7	C3–C2–C1–C11	–29,8
C6–C7–C8–C9	–20,1 (1°)	C7–C8–C9–C10	0,6 (1°)
C1–C10–C9–C8	20,5	C2–C3–C4–C5	0,8
C6–C5–C4–C3	20,0		
C1–C2–C3–C4	–18,0		

Zunächst lässt sich klar sagen, dass keine lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen auftreten. Alle Bindungen im Perimeter liegen im Bereich von 1,38–1,42 Å, ein Bereich, der sogar enger ist als beim Naphtalin (1,36–1,42 Å). Der Perimeter zeigt jedoch deutlich eine systematische Variation von längeren und kürzeren Bindungen. Die mittlere Bindungslänge für die vier kürzeren Bindungen C2–C3, C4–C5, C7–C8 und C9–C10 beträgt 1,383 Å (0,003 Å), während für die sechs längeren Bindungen des Perimeters 1,411 Å (0,003 Å) erhalten wird. Diese Variation dürfte durch die Abweichung der Molekelgeometrie (Fig. 2) von planarer Anordnung verursacht werden. Die Abweichung von einem Perimeter mit ausgeglichenen Bindungslängen entspricht weitgehend der aus einem HMO-Modell abgeleiteten Erwartung [19]. Die vier Atome C7, C8, C9, C10 bzw. C2, C3, C4, C5 liegen praktisch je in einer Ebene; die entsprechenden Torsionswinkel betragen weniger als 1°. Die daran anschliessenden Bindungen zu den Atomen C1 bzw. C6 haben Torsionswinkel von etwa 20°. Die vier übrigen Torsionswinkel im Perimeter weisen Werte von etwa 145° auf. (Der Winkel zwischen den beiden Molekelhälften beträgt etwa 35°.) Die Carboxylgruppe am Atom C2 bewirkt eine leichte Verzerrung dieser Molekelhälfte. Ausserdem ist sie nicht koplanar mit der Ebene durch C1, C2, C3 und ist leicht nach aussen gebogen, was durch sterische Abstossung bewirkt werden dürfte.

wobei Δl und $\Delta\theta$ Abweichungen vom optimalen Wert darstellen. Die berechnete Funktion mit $k_1 = 32 \text{ cal/Mol. } (0,01 \text{ \AA})^2$ und $k_2 = 18 \text{ cal/Mol. Grad}^2$ ist in Fig. 3 dargestellt. Ihr Minimum liegt bei etwa $1,48 \text{ \AA}$ entspr. $99,3^\circ$ und steht also in guter Übereinstimmung mit dem in der Strukturanalyse erhaltenen Wert.

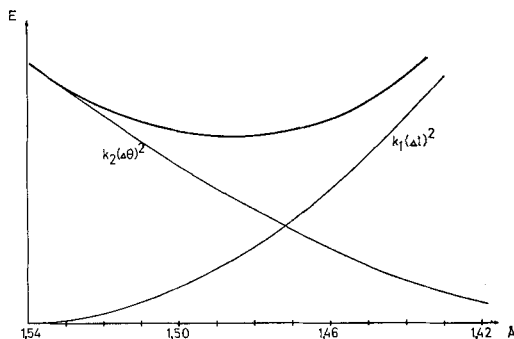


Fig. 3. Verlauf der Funktion $E = k_1 (\Delta l)^2 + k_2 (\Delta\theta)^2$ in Abhängigkeit von l .

Im Kristall sind die Molekeln in Form von Dimeren angeordnet. Je zwei Molekeln sind über ihre Carboxylgruppen ($\text{O} \dots \text{O} = 2,62 \text{ \AA}$) durch Wasserstoffbrücken verbunden und bilden zentrosymmetrische Einheiten (siehe Fig. 4). Die Carboxylgruppe

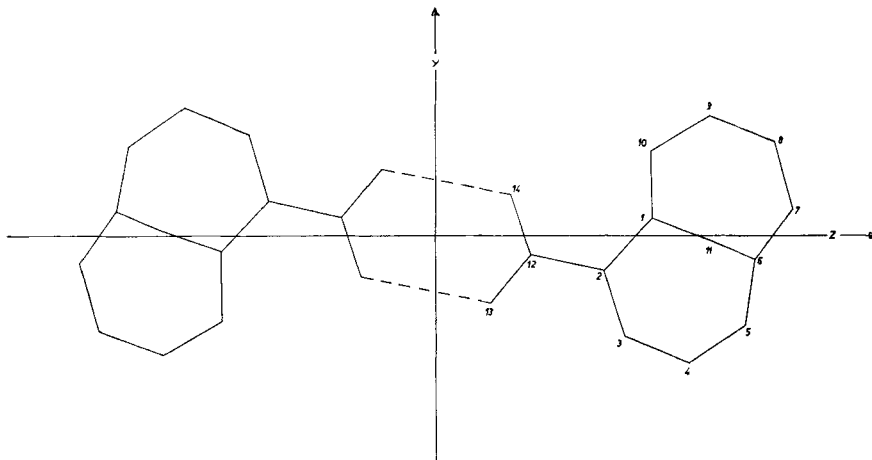


Fig. 4. Dimere Einheit auf die Hauptträgheitsachsen X, Y, Z bezogen.

weist für beide C–O-Bindungen etwa die gleiche Bindungslänge auf ($1,267 \text{ \AA}$ bzw. $1,257 \text{ \AA}$). Die Sauerstoffatome weisen ausserdem die höchsten Temperaturfaktoren auf. Fig. 5 zeigt die Carboxylgruppe in einer am Schluss der Verfeinerung gerechneten Differenzsynthese. Die Wasserstoffatome liegen dabei etwa in der Mitte zwischen den beiden Sauerstoffatomen. Es stellt sich nun die Frage, ob die Wasserstoffatome tatsächlich in der Mitte liegen oder ob die C=O- und C–OH-Bindungen der Carboxyl-

gruppen ungeordnet sind und die beobachtete Struktur einem Mittel der beiden Formen entspricht. Die im Vergleich zu den Gerüstatomen viel höheren Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome scheinen für den letzteren Fall zu sprechen, wie ja auch der Abstand von 2,62 Å der Sauerstoffatome im Vergleich zu bekannten symmetrischen Wasserstoffbrücken als zu gross erscheint. Die Anordnung der Wasserstoffe in den Dimeren dürfte also voneinander unabhängig sein. Diese Erklärung wäre auch in bezug auf die Art der Packung durchaus plausibel. Die Anordnung in Form von Dimeren ist übrigens gleich wie in α -Naphthoesäure [20], die in derselben Raumgruppe kristallisiert, aber völlig verschiedene Zellkonstanten und eine ganz andere Packung aufweist. Ob in diesem Fall eine ungeordnete Anordnung der C=O- und C-OH-Bindungen vorliegt, kann anhand der Analyse nicht entschieden werden.

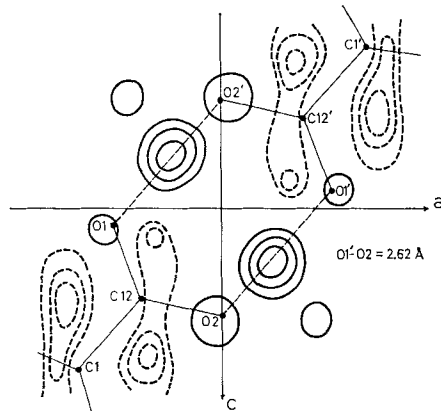


Fig. 5. Carboxylgruppe in der dreidimensionalen Differenzsynthese. Die Elektronendichtekurven sind äquidistant auf willkürlichem Maßstab eingezeichnet.

Die erhaltenen Temperaturfaktoren der Atome wurden mit Hilfe der von CRUICKSHANK [21] entwickelten Methode analysiert. Dabei wird die Molekel als starrer Körper betrachtet und die den gefundenen U_{ij} -Werten entsprechenden Translations- (T) sowie Drehbewegungen (ω) der Molekel berechnet. Im vorliegenden Fall war es gegeben, das Dimere als Struktureinheit zu wählen, wobei jedoch die Sauerstoffatome wegen ihrer wahrscheinlich statistischen Anordnung nicht berücksichtigt wurden. Das Dimere wurde auf seine Hauptträgheitsachsen bezogen; Fig. 4 zeigt es im transformierten Achsensystem. Die Resultate der Analyse sind in Tab. 7 zusammengestellt. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten U_{ij} -Werten ist zufriedenstellend. Die T -Matrix zeigt eine etwa isotrope Translation entlang den drei Achsen mit einer Amplitude von ungefähr 0,2 Å. Die ω -Matrix zeigt den grössten Wert für die Drehung um die Z-Achse (siehe Fig. 4). Die Amplitude beträgt hier etwa 4°.

Für die Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung. – Einige Rechnungen wurden im Rechenzentrum der ETH auf der CDC 1604 ausgeführt. Für die Hilfe beim Durchführen dieser Rechnungen wird gedankt.

Tabelle 7. *Behandlung eines Dimeren als starren Körper, Analyse der thermischen Bewegung*

a) *Transformation auf ein molekulares Achsensystem, neuer Ursprung Symmetriezentrum der Kristall-Einheitszelle. Komponenten in Å.*

	X	Y	Z
C1	-0,5731	0,3297	4,2796
C2	-0,3191	-0,7005	3,3275
C3	-0,0841	-2,0048	3,7152
C4	0,2906	-2,5187	4,9784
C5	0,4902	-1,7795	6,1364
C6	-0,0402	-0,4835	6,3157
C7	0,5421	0,5414	7,0649
C8	0,4375	1,8678	6,7054
C9	0,1236	2,3746	5,4217
C10	-0,1553	1,6680	4,2630
C11	-1,2323	-0,1353	5,5165
C12	-0,1853	-0,3769	1,8771

In die Transformations-Matrix nicht eingeschlossen:

O1	0,0021	-1,3342	1,0683
O2	-0,2949	0,8109	1,4810

Transformations-Matrix:

$$\begin{bmatrix} 0,096742 & 0,060403 & -0,993474 \\ 0,866164 & -0,496818 & 0,054138 \\ -0,490306 & -0,865749 & -0,100382 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} ax + by \cos \gamma & -7,594995 \\ -cz \\ by \sin \gamma \end{bmatrix}$$

c) *Beobachtete und berechnete U_{ij} -Werte. Maßstab $\times 10^{-4}$*

	U_{11}		U_{22}		U_{33}		U_{12}		U_{13}		U_{23}	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
C1	394	481	689	633	516	526	87	58	-64	-53	-57	-91
C2	434	477	499	490	481	530	20	10	-71	-17	-55	-31
C3	585	669	518	512	638	582	-74	-35	-98	-56	-52	45
C4	833	823	640	647	592	618	-78	-45	-41	-88	55	11
C5	759	696	836	817	554	572	-21	-37	-23	-62	152	90
C6	591	552	824	895	392	526	-64	-16	41	-18	44	-21
C7	600	589	1045	986	471	527	17	19	-17	-24	-107	-116
C8	740	745	946	923	596	573	103	74	-30	-40	-356	-241
C9	771	811	644	725	719	605	171	122	12	-52	-269	-253
C10	760	623	532	583	611	565	121	112	5	-29	-126	-174
C11	436	512	910	952	523	527	-41	8	14	6	15	-61
C12	513	436	443	362	584	525	66	41	-127	-14	-39	-56

c) ω - und T -Matrix

$$T = (\text{in } \text{Å}^2) \begin{bmatrix} 0,0418 & 0,0055 & -0,0013 \\ & 0,0302 & -0,0066 \\ & & 0,0523 \end{bmatrix} \quad \omega = (\text{in Grad}^2) \begin{bmatrix} 4,84 & 0,35 & 2,92 \\ & 1,01 & -0,07 \\ & & 17,30 \end{bmatrix}$$

Eigenwerte und Eigenvektoren:

(Å ²)	l	m	n	(Grad ²)	l	m	n
0,0268	0,3150	-0,9226	-0,2228	0,98	0,1079	-0,9939	-0,0235
0,0428	0,9226	0,2426	0,3000	4,27	0,9701	0,1104	-0,2161
0,0548	0,2227	0,3001	-0,9275	18,06	0,2173	0,0005	0,9761

SUMMARY

The crystal structure of 1,6-methano-cyclodecapentaene-2-carboxylic acid has been determined by X-ray analysis of three-dimensional diffractometer intensity data. The crystals are monoclinic, $a = 7.59$, $b = 8.75$, $c = 15.02$ Å, $\gamma = 108^\circ 5'$, $Z = 4$, space group $P2_1/b$. The structure was established by direct methods and refined by full-matrix least-squares analysis, using anisotropic temperature factors. The perimeter is non-planar, with bond lengths in the range 1.38–1.42 Å, but showing small, systematic variations. The methylene bridge has C–C = 1.477 Å, \sphericalangle C–C–C = 99.6°; these values are discussed in terms of a simple strain energy scheme. Hydrogen bonds (2.62 Å) between pairs of carboxyl groups lead to the formation of dimers in the crystal. The arrangement of C=O and C–OH bonds appears to be disordered.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. VOGEL & H. D. ROTH, *Angew. Chem.* **3**, 145 (1964).
 - [2] E. VOGEL & W. A. BÖLL, *Angew. Chem.* **3**, 784 (1964).
 - [3] D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta crystallogr.* **10**, 504 (1957).
 - [4] A. J. C. WILSON, *Nature* **150**, 152 (1942).
 - [5] H. HAUPTMANN & J. KARLE, *Amer. Crystallogr. Assoc. Monograph No. 3* (1953).
 - [6] D. SAYRE, *Acta crystallogr.* **5**, 60 (1952).
 - [7] W. COCHRAN, *Acta crystallogr.* **5**, 65 (1952).
 - [8] W. H. ZACHARIASEN, *Acta crystallogr.* **5**, 68 (1952).
 - [9] W. COCHRAN & M. M. WOOLFSON, *Acta crystallogr.* **8**, 1 (1955).
 - [10] A. KLUG, *Acta crystallogr.* **11**, 515 (1958).
 - [11] J. KARLE & H. HAUPTMANN, *Acta crystallogr.* **3**, 181 (1950).
 - [12] I. L. KARLE, K. BRITTS & P. GUM, *Acta crystallogr.* **17**, 496 (1964).
 - [13] I. L. KARLE, K. BRITTS & S. BRENNER, *Acta crystallogr.* **17**, 1506 (1964).
 - [14] H. C. MEZ, unveröffentlichte Arbeit.
 - [15] D. P. SHOEMAKER, J. DONOHUE, V. SCHOMAKER & R. B. COREY, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2328 (1950).
 - [16] E. W. HUGHES, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1737 (1941).
 - [17] *Int. Tables for X-ray Crystallography*, Vol. *II* (1959).
 - [18] P. J. HUBER, *Helv.* **44**, 2032 (1961).
 - [19] E. HEILBRONNER, persönliche Mitteilung.
 - [20] J. TROTTER, *Acta crystallogr.* **13**, 732 (1960).
 - [21] D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta crystallogr.* **9**, 754 (1956).
-