

156. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen. IX. 1,8-Diazacyclotetradecan-dihydrobromid

von J. D. Dunitz und E. F. Meyer jr.

(30. VI. 65)

Der im Cyclododecan [1] und im protonierten Azacyclododecan-Kation [2] auftretenden Konformation (Fig. 1) entspricht eine ziemlich geringe Spannungsenergie. Obwohl das idealisierte Kohlenstoff-Gerüst mit 422-Symmetrie nicht aus dem Diamantgitter aufgebaut werden kann, sind die Abweichungen von den normalen Bindungs- und Torsionswinkeln recht klein und auch gleichmässig über alle zwölf Methylengruppen verteilt; überdies treten keine übermässig kurzen, transannularen H...H-Abstände auf. Unter Anwendung einer vernünftigen Auswahl von Potentialfunktionen ist die Spannungsenergie dieser Konformation auf $2\text{--}3 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ geschätzt worden [3], welcher Wert in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten von $3\text{--}4 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ steht [4].

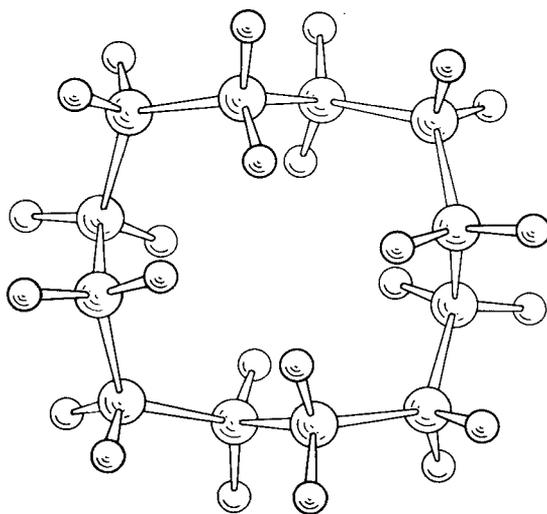


Fig. 1. Konformation des Cyclododecans

Es erscheint als naheliegende Extrapolation zu vermuten, dass die Konformationen der Cycloalkane mit gerader Gliederzahl $n > 12$ davon ableitbar sind, indem man zwei gegenüberliegende Ketten um jeweils eine CH_2 -Gruppe verlängert und die $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Bindeglieder zwischen den Ketten beibehält. Die auf solche Weise erhaltenen Konformationen sollten kleinere Spannungsenergien haben als Cyclododecan. Die Ringe mit $n = 4m + 2$ haben $2/m$ -Symmetrie und basieren auf dem Diamantgitter; sie sollten fast spannungsfrei sein. Im Fall $n = 4m$ liegt 222-Symmetrie

vor; hier ist der Aufbau streng nach dem Diamantgitter unmöglich, die nötige Verzerrung ist aber nicht grösser als in Cyclododecan und führt dank Verteilung über eine grössere Anzahl von Methylengruppen zu kleinerer Spannungsenergie. Die hier gegebenen Argumente haben DALE [5] dazu geführt, für Cyclotetradecan die $2/m$ -Konformation vorzuschlagen.

Als erster Schritt zur Prüfung der Korrektheit dieser Vorstellungen haben wir eine RÖNTGEN-Analyse des diprotonierten 1,8-Diazacyclotetradecan-Kations durchgeführt. Wir haben in der Tat gefunden, dass diese Molekel eine Konformation besitzt, die der erwarteten nahekommt. Die zwei NH_2^+ -Gruppen besetzen «Eck»-Positionen, wobei beide H-Atome Wasserstoffbrücken eingehen können. Da nach früheren Erfahrungen [2] [6] [7] die Einführung von NH_2^+ anstelle von CH_2 zu keinen bedeutenden konformationellen Änderungen führt, dürfte die gefundene Konformation auch als Modell für Cyclotetradecan gelten.

Die Analyse wurde an Kristallen von 1,8-Diazacyclotetradecan-dihydrobromid durchgeführt, welche uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. H. ZAHN, Aachen, zur Verfügung gestellt wurden.

Kristalldaten. 1,8-Diazacyclotetradecan-dihydrobromid, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2$, 2HBr, Molekulargewicht 360,19. Orthorhombisch, $a = 13,58$, $b = 14,81$, $c = 8,01$ Å, $U = 1611$ Å³, $D_m = 1,50$, $Z = 4$, $D_x = 1,485$. Raumgruppe $Pccn$ (D_{2h}^{10}). Kristallographisch geforderte Molekelsymmetrie $\bar{1}$.

Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf 30°-Präzessionsaufnahmen (CuK α - und MoK α -Strahlung) berechnet und haben eine Genauigkeit von etwa 0,15%.

Intensitätsmessungen. Die Netzebenen $hk0$ – $hk9$ wurden mit dem von ARNDT & PHILLIPS entwickelten linearen Diffraktometer [8] aufgenommen, unter Verwendung von MoK α -Strahlung mit Differenzfilter.

Es wurden Intensitätsmessungen für etwa 1500 unabhängige Reflexe gemacht, wovon die 734 als zuverlässig gemessen betrachtet werden konnten, deren gemessene Intensitäten wenigstens 4mal grösser als ihre Standardabweichungen waren. Die Analyse wurde hauptsächlich nur mit diesen 734 Reflexen durchgeführt. Durch Anwendung der LORENTZ- und Polarisations-Korrekturen wurden die relativen F^2 -Werte erhalten, die erst später durch Vergleich mit den F_c -Werten auf einen absoluten Maßstab gebracht wurden. Absorptionskorrekturen wurden nicht angebracht, was sich in Anbetracht des relativ hohen Absorptionskoeffizienten (μ (MoK α) = 51 cm⁻¹) auf die Genauigkeit der erhaltenen Resultate auswirken muss.

Strukturanalyse und Verfeinerung. Die Lage des Br-Atoms wurde ohne Schwierigkeiten aus der dreidimensionalen PATTERSON-Funktion gefunden. Die mit den Vorzeichen der Brombeiträge gerechnete FOURIER-Synthese führte dann sofort zu den ungefähren Lagen der C- und N-Atome. Die Konformation des Rings lag nahe bei der erwarteten, mit dem Stickstoffatom, erkennbar an seiner höheren Elektronendichte, in «Eck»-Position.

Mit dem Ziel einer genauen Beschreibung der molekularen Geometrie erfolgte dann eine Reihe von «Least-Squares» (LS)-Verfeinerungen auf dem CDC-1604 Computer des Rechenzentrums der ETH. Das verwendete Voll-Matrix-Programm von SPARKS, GANTZEL & TRUEBLOOD [9] ist von E. F. MEYER entsprechend modifiziert worden. Der Gang der Analyse ist aus Tab. 1 ersichtlich. Die aus dem abschliessenden Zyklus erhaltenen Lage-Parameter werden in Tab. 2A gegeben, zusammen mit ihren Standard-Abweichungen, die durch Inversion der Matrix der Normalgleichungen abgeleitet wurden. Die zugehörigen Vibrations-Parameter sind in Tab. 2B aufgeführt.

Tabelle 1. *Ablauf der LS-Verfeinerung*

Serie	Modell und <i>R</i> Faktor
I	Nur Br, C, N, alle Atome isotrop (0,103)
II	H Atome eingeschlossen, aber nicht verfeinert, alle Atome isotrop (0,097)
III	Br anisotrop, andere Atome isotrop (0,064)
IV	alle Atome ausser H anisotrop (0,061)

Alle Zyklen gerechnet auf Grund der 734 «zuverlässigen» Reflexe.

Tabelle 2A. *Lage-Koordinaten der C-, N- und Br-Atome (und die dazugehörigen Standard-Abweichungen $\times 10^4$) aus dem letzten LS-Zyklus*

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Br	0,0815 (1)	0,1306 (1)	0,1519 (1)
C(1)	0,1918 (11)	0,6291 (9)	-0,0057 (18)
C(2)	0,1988 (9)	0,5290 (8)	0,0152 (17)
C(3)	0,1255 (9)	0,4903 (7)	0,1399 (17)
C(4)	0,1250 (10)	0,3848 (7)	0,1424 (15)
N(5)	0,0545 (6)	0,3452 (6)	0,2495 (12)
C(6)	-0,0524 (8)	0,3694 (7)	0,2164 (13)
C(7)	-0,0861 (9)	0,3348 (7)	0,0500 (17)

Tabelle 2B. *Anisotrope Temperaturfaktoren der C-, N- und Br-Atome aus dem letzten LS-Zyklus. Der Temperaturfaktor jedes Atoms wurde in der Form $T = \exp [-10^{-5}(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$ dargestellt*

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Br	578	285	905	173	-96	-96
C(1)	587	401	1647	-382	-626	456
C(2)	343	321	1561	-186	-129	-226
C(3)	343	265	1535	107	365	-116
C(4)	660	289	823	354	116	-83
N(5)	313	258	763	365	-172	-3
C(6)	310	319	710	-160	110	3
C(7)	333	269	1304	-32	-482	39

Ein unbefriedigendes Merkmal aller Stadien der LS-Verfeinerung war, dass die erhaltenen Lage-Parameter zu unvernünftigen Bindungslängen führten. Besonders die Distanz C(4)–N(5) war, mit Werten zwischen 1,37 und 1,42 Å, durchwegs zu kurz, verglichen mit dem glaubhafteren Wert von 1,50 bis 1,52 Å, der für die analoge C(6)–N(5)-Bindung berechnet wurde. Der mit den Parametern nach Tab. 2A berechnete Wert ist 1,42 Å, geschätzte Standard-Abweichung etwa 0,02 Å, womit die Verkürzung gegenüber dem erwarteten Wert von 1,53 Å (vgl. [2]) als hoch signifikant erscheinen würde. Zusammen mit andern unbefriedigenden Aspekten der Resultate, war dies Ursache für unsern Verdacht, dass die beobachteten *F*-Werte mit gewissen systematischen Fehlern behaftet sein könnten.

Im Anschluss an Serie IV der LS-Verfeinerungen wurde eine dreidimensionale FOURIER-Synthese gerechnet. Die schematische Wiedergabe der Ergebnisse in Fig. 2 zeigt klar, dass die Elektronendichte-Konturen verschiedener leichter Atome, be-

sonders von C(4), bei weitem nicht kugelförmig sind. Die Zentren der Elektronendichte-Maxima wurden nach einer analytischen Methode [10] ermittelt. Es zeigte sich, dass die daraus berechneten Bindungslängen leicht regelmässiger sind als diejenigen, die sich auf die LS-Verfeinerung stützen, obwohl noch bedeutende Unsicherheiten bestehen bleiben. Die aus der FOURIER-Synthese abgeleiteten Lage-Parameter sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Unterschiede gegenüber den Werten in Tab. 2A sind so gross, dass der Schluss auf Vorhandensein von systematischen Fehlern nicht umgangen werden kann, welche sich verschieden auf die LS- und die FOURIER-Ergebnisse auswirken.

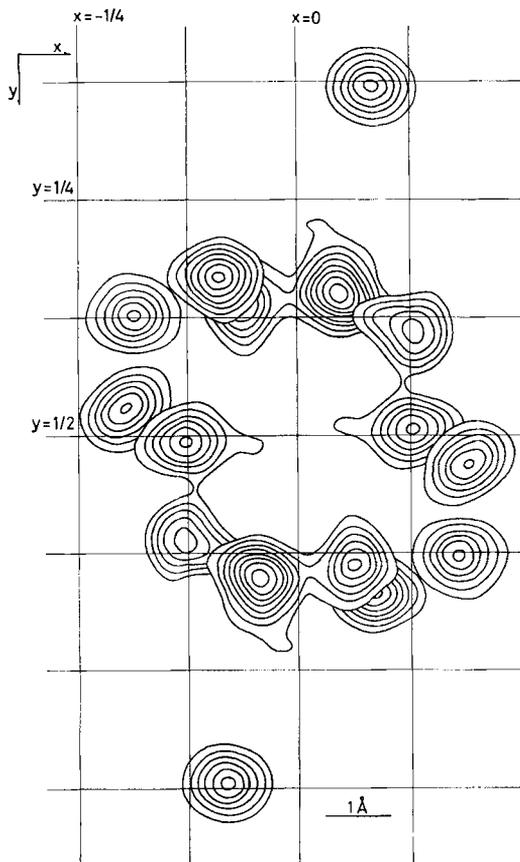


Fig. 2. 1,8-Diazacyclotetradecan-dihydrobromid. Darstellung der Resultate der letzten dreidimensionalen FOURIER-Synthese

Konturen in Abständen von $1 e/\text{Å}^3$, beginnend bei $1 e/\text{Å}^3$, mit Ausnahme der Br-Atome

Wir wissen nicht mit Sicherheit, wo diese systematischen Fehler herrühren, aber ihre Hauptquelle könnte sehr wohl Absorption sein, welche die beobachtete Intensität der Reflexe niedriger Ordnung am stärksten vermindern würde. Da die durch FOURIER-Synthese abgeleiteten Koordinaten der Minimierung der Grösse [11]

$$Q = \sum_{f_r} \frac{1}{f_r} (F_o - F_c)^2$$

entsprechen, (wobei f_r der Streufaktor des r -sten Atoms ist), wird ersichtlich, dass die FOURIER-Methode auf reduzierte Gewichte für die Reflexe niedriger Ordnung ten-

Tabelle 3. *Koordinaten der C-, N- und Br-Atome aus der letzten FOURIER-Synthese*

Die Kolonnen IV, V, VI geben die Werte von $\Delta x/\sigma(x)$, $\Delta y/\sigma(y)$, $\Delta z/\sigma(z)$ an, wobei Δx , Δy , Δz die Differenzen zwischen den LS- und FOURIER-Koordinaten sind, $\sigma(x)$, $\sigma(y)$, $\sigma(z)$ die aus der LS-Analyse berechneten Standard-Abweichungen

Atom	x	y	z	IV	V	VI
Br	0,0817	0,1308	0,1516	2,0	2,0	3,0
C(1)	0,1873	0,6268	-0,0005	4,1	2,6	2,9
C(2)	0,1986	0,5293	0,0195	0,2	0,4	2,5
C(3)	0,1263	0,4924	0,1451	0,9	3,0	3,1
C(4)	0,1308	0,3867	0,1330	5,3	2,7	6,3
N(5)	0,0549	0,3493	0,2465	0,7	6,8	2,5
C(6)	-0,0532	0,3720	0,2134	1,0	3,7	2,3
C(7)	-0,0858	0,3319	0,0515	0,3	4,1	0,9

diert, also gerade für diejenigen, die am stärksten Absorptionsfehlern unterworfen sind. Zusammen mit den etwas regelmässigeren Bindungslängen, führt uns diese Betrachtung dazu, die Atomlagen in Tab. 3 denen in Tab. 2A vorzuziehen. Leicht verbesserte Koordinaten könnten möglicherweise aus der entsprechenden Differenz-FOURIER-Synthese abgeleitet werden, jedoch würden solche Resultate angesichts der unbefriedigenden Elektronendichte-Konturen (Fig. 2) stark von Annahmen über die Vibrationsbewegung der Atome beeinflusst. Nur vollständigkeitshalber sind die Vibrations-Parameter aus der LS-Verfeinerung in Tab. 2B angegeben. Sie haben geringe physikalische Bedeutung und sollten lediglich als zusätzliche Parameter angesehen werden, die zur Verminderung der Fehler-Quadrat-Summe in die Analyse eingeführt wurden.

Diese Erfahrungen mögen als eine Warnung vor wahlloser Anwendung von Least-Squares-Methoden zur Verfeinerung von Kristallstrukturen dienen. Systematische Fehler in den Daten können leicht zu grossen Fehlern in den resultierenden Parameterwerten führen, welche beim LS-Ablauf nicht wahrgenommen werden. Wenn immer das erhaltene Modell in irgendeiner Hinsicht unvernünftig erscheint, sollte es durch Berechnung der Elektronendichte-Synthese geprüft werden, die von gewissen systematischen Fehlern in den Daten auf andere Weise beeinflusst wird.

Resultate. Die nachfolgende Diskussion basiert auf den in Tab. 3 angegebenen Koordinaten. In Tab. 4 sind die daraus unter Annahme lokaler $C_{2v}(mm2)$ -Symmetrie um die Ring-Atome berechneten Wasserstoff-Koordinaten aufgeführt. Die auf den Koordinaten der Tab. 3 und 4 basierenden F_c -Werte mit isotropen B -Werten von $2,5 \text{ \AA}^2$ für sämtliche Atome ausser Wasserstoff ($B = 4,0 \text{ \AA}^2$) ergaben einen R -Faktor von 10,7% für die 734 eingeschlossenen Reflexe, wobei zu bemerken ist, dass die LS-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren zu $R = 6,0\%$ führte¹⁾.

Diskussion. Der di-protonierte 1,8-Diazacyclotetradecan-Ring weist die erwartete Konformation mit den energetisch günstigen, gestaffelten partiellen Konformationen auf. Drei der sieben unabhängigen Torsionswinkel liegen zwischen 167° und 176° (antiperiplanar) und die übrigen vier sind etwa 60° (synklinale). Für eine bessere Veranschaulichung der Ringgeometrie ist es zweckmässig, die Koordinaten der Atome

¹⁾ Eine Kopie der Tabelle der F_o - und F_c -Werte wird Interessenten auf Wunsch zugesandt.

Tabelle 4. Berechnete Koordinaten der Wasserstoffatome, unter Annahme von lokaler $mm2$ -Symmetrie der Ring-Atome mit $C-H = 1,1 \text{ \AA}$, $H-C-H = 105^\circ$

Atom	x	y	z
H(1,1)	0,210	0,659	0,117
H(1,2)	0,242	0,649	-0,093
H(2,1)	0,274	0,513	0,058
H(2,2)	0,189	0,495	-0,101
H(3,1)	0,051	0,517	0,121
H(3,2)	0,144	0,516	0,272
H(4,1)	0,204	0,362	0,166
H(4,2)	0,119	0,364	0,004
H(5,1)	0,073	0,371	0,374
H(5,2)	0,062	0,275	0,247
H(6,1)	-0,064	0,446	0,212
H(6,2)	-0,100	0,347	0,316
H(7,1)	-0,091	0,258	0,061
H(7,2)	-0,031	0,344	-0,046

nicht auf die Kristallachsen, sondern auf die Hauptträgheitsachsen des als Punktgerüst betrachteten Ringes zu beziehen. Tab. 5 gibt die Ergebnisse dieser Transformation. Die entsprechende Darstellung in Fig. 3 enthält auch die beobachteten Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel.

Tabelle 5. Koordinaten der Ring-Atome, bezogen auf ein kartesisches Achsensystem (Hauptträgheitsachsen des als Punktgerüst betrachteten Ringes)

Die kartesischen Koordinaten X , Y , Z sind mit den Kristallkoordinaten durch folgende Transformation verknüpft:

$$\begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix} = \begin{pmatrix} 0,28925 & -0,50847 & -0,81105 \\ 0,84199 & -0,26793 & 0,46826 \\ 0,45540 & 0,81834 & -0,35063 \end{pmatrix} \begin{matrix} ax \\ b(y - 1/2) \\ cz \end{matrix}$$

Atom	X	Y	Z
C(1)	-0,216 Å	1,637 Å	2,696 Å
C(2)	0,432	2,227	1,529
C(3)	-0,389	2,018	0,281
C(4)	0,503	2,444	-0,938
N(5)	-0,251	2,150	-2,179
C(6)	-0,632	0,700	-2,480
C(7)	0,594	-0,121	-2,712

In Anbetracht der Ungenauigkeit der Koordinaten, ist es sehr schwierig zu sagen, inwiefern die scheinbaren Verzerrungen der idealen $2/m$ -Symmetrie auf den Einfluss der Stickstoffatome, oder auf den Einfluss des Kristallfeldes, oder einfach auf experimentelle Fehler zurückzuführen sind. Die scheinbaren Unregelmässigkeiten in den Bindungslängen rühren sicher hauptsächlich von experimentellen Fehlern her, und die damit verknüpften Fehler in den Valenz- und Torsionswinkeln müssen sehr beträchtlich sein. In Anbetracht dieser Fehler scheint es uns ratsam, auf eine eingehende Diskussion einzelner Molekelparameter zu verzichten.

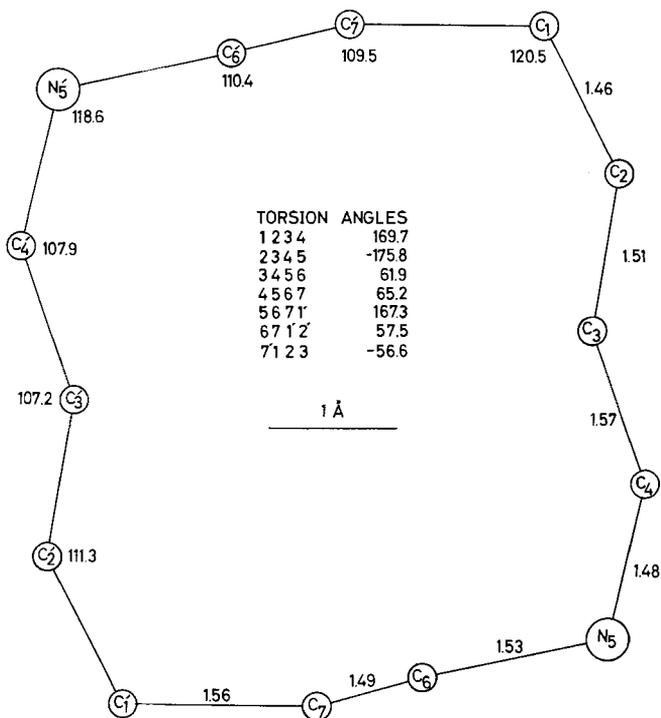


Fig. 3. 1,8-Diazacyclotetradecan-dihydrobromid. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel im Ring

Die angegebenen Werte sind mit verschiedenartigen Fehlern behaftet und sind nicht als zuverlässig zu betrachten

Es ist immer noch möglich zu prüfen, wie gut der Ring als Ganzes dem Diamantgitter angepasst werden kann. Die Hauptträgheitsachsen (Tab. 5) sind indessen nicht die bestgeeigneten zur Veranschaulichung dieser Beziehung. Vor allem ist die Orientierung der Y - und der Z -Achse in der YZ -Ebene sehr empfindlich auf kleine Änderungen in den Atomlagen, wegen des geringen Unterschiedes zwischen den Momenten bezüglich dieser Achsen.

$$\sum X_i^2 = 2,90 \quad \sum Y_i^2 = 45,62 \quad \sum Z_i^2 = 57,65$$

Eine alternative Orientierung wird erhalten bei Wahl von Z als optimale zweifache Drehachse, senkrecht zur besten Spiegelebene durch den Ring, was einer Minimierung der Abweichungen von $2/m$ (C_{2h})-Symmetrie gleichkommt. Es zeigt sich, dass dieses Vorgehen eine Drehung um $6^\circ 53'$ in der YZ -Ebene verlangt. Eine Drehung in dieser Grössenordnung erscheint bei blosser Betrachtung von Fig. 3 angezeigt. Ferner wird der Vergleich mit der Diamant-Struktur durch eine Drehung des Rings in der XY -Ebene erleichtert, so dass die X' -Achse einer kubischen Achse entspricht. Dafür muss die Drehung 23° betragen. Die auf die neuen «Diamant-Achsen» bezogenen Koordinaten der Ring-Atome werden in Tab. 6, zusammen mit den Koordinaten entsprechender Atome in der idealen Diamant-Struktur, gegeben. Zieht man die vielen Torsions-Freiheitsgrade in Betracht, über die der 14-Ring verfügt, so ist die An-

passung an das Diamantgitter in der Tat als sehr eng anzusehen. Die quadratische Mittelwert-Abweichung in den Atomlagen ist etwa $0,13 \text{ \AA}$, bei einer grössten Abweichung von $0,18 \text{ \AA}$ für C(7). Wir schliessen daraus, dass die stabile Konformation des 14-Rings, durch eine auf dem idealen Diamantgitter basierende Konformation gut angenähert werden kann, und erwarten, dass dies auch für höhere Ringe mit $n = 4m + 2$ allgemein gilt.

Tabelle 6. Koordinaten der Ring-Atome, bezogen auf das Diamantgitter

Atom	14-Ring			Diamant		
	X'	Y'	Z'	X'	Y'	Z'
C(1)	0,56 Å	1,88 Å	2,48 Å	0,445 Å	1,892 Å	2,522 Å
C(2)	1,33	2,04	1,25	1,333	1,892	1,261
C(3)	0,44	2,03	0,04	0,445	1,892	0
C(4)	1,37	1,93	-1,22	1,333	1,892	-1,261
N(5)	0,50	1,82	-2,42	0,445	1,892	-2,522
C(6)	-0,43	0,61	-2,55	-0,445	0,631	-2,522
C(7)	0,37	-0,64	-2,68	0,445	-0,631	-2,522

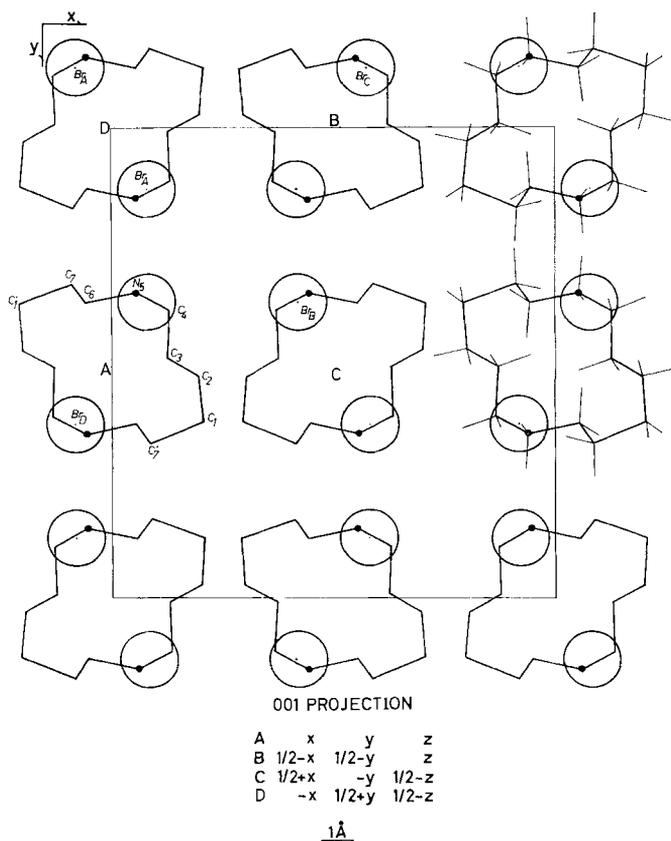


Fig. 4. 1,8-Diazacyclotetradecan-dihydrobromid. Packung der Molekel in der [001]-Projektion

Die Packung im Kristall ist in Fig. 4 dargestellt. Sie ist weitgehend durch die Bildung von $\text{NH}_2 \dots \text{Br}$ Wasserstoffbrücken bedingt. Die beiden Wasserstoffatome der NH_2^+ -Gruppe kommen beinahe auf die Verbindungsgeraden $\text{N} \rightarrow \text{Br}$ zu liegen, und die entsprechenden $\text{N} \dots \text{Br}$ -Abstände sind 3,28 Å und 3,34 Å, vergleichbar den entsprechenden Abständen 3,35–3,53 Å in Cyclononylamin-hydrobromid [12], 3,19–3,49 Å in 3-Azabicyclo[3.3.1]nonan-hydrobromid [7], 3,37–3,38 Å in Äthylammoniumbromid [13] und 3,27–3,31 Å in *ψ*-Conhydrin-hydrobromid [6]. Jedes N-Atom bildet also Wasserstoffbrücken zu zwei Br-Ionen, die durch die Gleitspiegelebenen senkrecht *b* verknüpft sind. Diese zwei Br-Ionen sind 5,44 Å voneinander entfernt. Benachbarte Br-Ionen sind auch miteinander verknüpft: i) durch die Symmetriezentren (5,08 Å), ii) durch die Drehachsen parallel *c* (5,84 Å) und iii) durch die Gleitspiegelebenen senkrecht *a* (6,04 Å). Die Br-Ionen bilden also kettenartige Strukturen entlang *b* mit $\text{Br} \dots \text{Br}$ Abständen von 5,08 Å und 5,44 Å, kürzer als die Abstände zwischen solchen Ketten (5,84 Å und 6,04 Å). Die scheinbaren, fast quadratischen Säulen von Br-Ionen die in Fig. 4 erkennbar sind (senkrecht zur Projektionsebene), stellen also nur schwächere Wechselwirkungen dar.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung. E. F. M. dankt auch der AMERICAN-SWISS FOUNDATION FOR SCIENTIFIC EXCHANGE für die Gewährung eines Stipendiums. – Viele der Rechnungen wurden auf dem Control-Data Corporation SDC-1604 Computer im Rechenzentrum der ETH durchgeführt. Wir danken den Herren A. SCHAI und H. AMMANN für ihre Mithilfe.

SUMMARY

Crystals of 1,8-diazacyclotetradecane dihydrobromide are orthorhombic, $a = 13.58$, $b = 14.81$, $c = 8.01$ Å, $Z = 4$, space group $Pccn$ (D_{2h}^{10}). The conformation of the 14-membered ring has been established from three-dimensional X-ray analysis. It corresponds closely to an idealized conformation based on the diamond lattice.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. D. DUNITZ & H. M. M. SHEARER, *Helv.* **43**, 18 (1960).
- [2] J. D. DUNITZ & H. P. WEBER, *Helv.* **47**, 1138 (1964).
- [3] K. B. WIBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1070 (1965).
- [4] J. COOPS, H. VAN KAMP, W. A. LAMBREGETS, J. VISSER & H. DECKER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **79**, 1226 (1960).
- [5] J. DALE, *J. chem. Soc.* **1963**, 93.
- [6] H. S. YANAI & W. N. LIPSCOMB, *Tetrahedron* **6**, 103 (1959).
- [7] M. DOBLER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **47**, 695 (1964).
- [8] U. W. ARNDT & D. C. PHILLIPS, *Acta crystallogr.* **14**, 807 (1959).
- [9] P. K. GANTZEL, R. A. SPARKS & K. N. TRUEBLOOD, *Amer. Crystallogr. Assoc. Computer Program No.* 317.
- [10] D. P. SHOEMAKER, J. DONOHUE, V. SCHOMAKER & R. B. COREY, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2328 (1950).
- [11] W. COCHRAN, *Acta crystallogr.* **1**, 138 (1948).
- [12] R. F. BRYAN & J. D. DUNITZ, *Helv.* **43**, 3 (1960).
- [13] F. JELLINEK, *Acta crystallogr.* **11**, 626 (1958).