

SUMMARY

1, 1, 2, 2-Tetrachloro-1, 2-bis-(4-chlorophenyl)-ethane (hexachlorodibenzyl) heated with 4-chlorobenzoic acid or benzoic acid undergoes pyrolytic cleavage yielding the corresponding benzoylchlorides and *trans*-tetrachlorostilbene.

Forschungslaboratorien, J. R. GEIGY AG, Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. D. WEIS, *Helv.* **49**, 234 (1966).
 [2] J. KENNER & E. WITHAM, *J. chem. Soc.* **97**, 1967 (1910).
 [3] W. L. WALTON, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1544 (1947).

289. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen.

XI. Cyclooctan-1, 2-*trans*-dicarbonsäure

von M. Dobler, J. D. Dunitz und A. Mugnoli¹⁾

(8. X. 66)

Die Konformation des Cyclooctanrings wurde bereits mit verschiedenen physikalisch-chemischen Methoden untersucht, ohne dass dabei eindeutige Resultate erbracht worden wären. Allgemein wurde als stabile Konformation eine gestreckte oder verdrehte Kronenform I angenommen [1], aber weder für diese noch für die ebenfalls vorgeschlagene [2] alternative Sattelform II gab es zwingende Beweise.



I



II



III

Berechnungen von Spannungsenergien verschiedener Konformationen, die mit semi-empirischen Potentialfunktionen durchgeführt wurden [3] [4] [5], ergaben ebensowenig eine klare Antwort. Vielmehr deuten diese Resultate an, dass nicht *eine* bestimmte Form des Cyclooctanrings energetisch bevorzugt ist, sondern dass bei gewöhnlichen Temperaturen eher ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Konformationen vorhanden sein dürfte. Andererseits zeigten Infrarot- und RAMAN-Spektren [6] von Cyclooctan, dass über einen weiten Temperaturbereich offenbar nur eine einzige Konformation vorhanden ist, deren Art jedoch nicht eindeutig festgelegt werden konnte. In einer früheren Elektronenbeugungsarbeit an gasförmigem Cyclooctan bei Zimmertemperatur [7] schien ein Überwiegen der Kronenform I mit C-C-C-Bindungswinkeln von etwa 116° am besten mit den experimentellen Daten übereinzustimmen; allerdings wurden nicht alle möglichen Modelle für die Interpretation in

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Istituto di Chimica Fisica, Università di Milano.

Betracht gezogen. Neuere Untersuchungen bestätigen die scheinbare Aufweitung der C–C–C-Bindungswinkel, zeigten aber auch, dass die beobachtete Beugungskurve nicht in Funktion einer einzigen, starren Konformation interpretiert werden kann [8].

Eine RÖNTGEN-Untersuchung an festem Cyclooctan bei 0° [9] führte ebenfalls zu keinem schlüssigen Ergebnis. Die Kristallstruktur ist wahrscheinlich ungeordnet, und Berechnungen an einem Kronenmodell zeigten bei grösseren Beugungswinkeln schlechte Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Strukturamplituden. In einer RÖNTGEN-Analyse des Azacyclooctan-hydrobromids wurde der Ring ebenfalls als Krone interpretiert [10], aber auch in diesem Fall ist die Kristallstruktur ungeordnet, und spätere Berechnungen [11] zeigten, dass die Beugungsdaten auch mit verschiedensten andern Modellen verträglich sind.

Wir haben nun durch RÖNTGEN-Analysen die Kristallstrukturen von *cis*- und *trans*-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäure bestimmt. Beide Verbindungen wurden uns freundlicherweise von Dr. J. SICHER zur Verfügung gestellt. In beiden Fällen entspricht die Konformation des Rings weder der Kronenform I noch der Sattelform II, sondern der Form III, die HENDRICKSON [3] «Wanne-Sessel»-Form²⁾ nennt. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Struktur des *trans*-Isomeren. Das *cis*-Isomere wird in einer späteren Publikation [12] behandelt.

Kristallographische Daten. Cyclooctan-1,2-*trans*-dicarbonsäure, C₁₀H₁₆O₄, Molekulargewicht 200,24. Monoklin, $a = 14,76$, $b = 11,89$, $c = 12,98$ Å, $\beta = 111,25^\circ$, $U = 2123$ Å³, $Z = 8$, $D_m = 1,251$, $D_x = 1,254$, Raumgruppe C2/c (C₂h³).

Absorptionskoeffizient für MoK_α-Strahlung = 1,0 cm⁻¹. Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf 30°-Präzessionsaufnahmen mit CuK_α-Strahlung bestimmt, der Fehler beträgt etwa 0,15%.

Intensitätsmessungen. Der einzige für Intensitätsmessungen geeignete Kristall war mit Abmessungen von 1,4 × 1,0 × 0,7 mm für das automatische Diffraktometer zu gross. Es wurden ausschliesslich Präzessionsaufnahmen mit MoK_α-Strahlung verwendet. Durch die Wahl verschiedener Belichtungszeiten im Verhältnis 300:60:16:4:1 konnte ein Intensitätsbereich von etwa 20000:1 erfasst werden. Aufgenommen wurden die 18 Netzebenen hkl mit $K = 0-5$ und Hkl mit $H = 0-6$, sowie $h, X-h, l$ mit $X = 0, 2, 4, 6, 8$. Die Filme wurden auf einem registrierenden Mikrodensito-

²⁾ Wir sind der Ansicht, dass die Bezeichnung der Form III als «Wanne-Sessel»-Form (boat-chair form) in der Literatur nicht empfehlenswert ist, da dadurch eine Ähnlichkeit des einen Endes der Molekel mit der Wannenform und des andern Endes mit der Sesselform des Cyclohexans vorgetauscht wird. Die Form III mit einer Spiegelebene als einzigem Symmetrieelement wird im Idealfall gleicher Bindungslängen und Bindungswinkel durch die cyclische Sequenz (a) von Tor-

$$\frac{\omega_1 \quad \omega_2 \quad \omega_3 \quad \omega_1}{- \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 - \omega_1} \quad (a)$$

sionswinkeln charakterisiert. Für einen gegebenen Bindungswinkel Θ sind die Torsionswinkel ω_2 und ω_3 durch ω_1 bestimmt. Beispielsweise sind sie für den Wert $\Theta = 109^\circ 28'$ über die Beziehung

$$4(\cos \omega_1 + \cos \omega_2) + \cos \omega_1 \cos \omega_2 - 3 \sin \omega_1 \sin \omega_2 = 2$$

miteinander verbunden, mit

$$\frac{60^\circ \quad 60^\circ \quad -120^\circ \quad 60^\circ}{-60^\circ \quad -60^\circ \quad 120^\circ \quad -60^\circ}$$

als einer Lösung. Wir schlagen vor, die allgemeine Klasse solcher Konformationen einfach als die spiegelsymmetrischen Konformationen des Cyclooctans zu bezeichnen. Das eine Ende könnte «Kronenende», das andere «Sattellende» genannt werden. Jede nähere Beschreibung müsste dann durch Angabe von Bindungswinkeln und Torsionswinkeln erfolgen.

meter photometriert, wobei die Intensität gleich der maximalen optischen Dichte gesetzt wurde. Von den 3476 beobachteten, Symmetrie-unabhängigen Reflexen wiesen nur 1420 eine messbare Intensität auf. Nach der in üblicher Weise vorgenommenen Korrektur für LORENTZ- und Polarisierungseffekte wurden mit Hilfe von mehrfach beobachteten Reflexen die relativen F^2 -Werte der 18 Netzebenen durch ein Kleinst-Quadrate-Verfahren auf gemeinsamen Maßstab gebracht. Eine Korrektur für Absorption wurde nicht angebracht.

Strukturanalyse. Da die Molekel kein schweres Atom enthält, wurden direkte Methoden angewendet. Zunächst wurden die F -Werte durch eine WILSON-Statistik [13] auf absoluten Maßstab gebracht. (Der dabei erhaltene mittlere Temperaturfaktor $B = 3,7 \text{ \AA}^2$ erwies sich später als eher zu klein.) Die F -Werte wurden nun in die normalisierten E -Werte [14] umgewandelt. Die statistische Verteilung der E^2 -Werte [14] ermöglichte, aus den beiden mit den systematischen Auslöschungen verträglichen Raumgruppen $C2/c$ und Cc die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ zu bestimmen.

Das für die Vorzeichenbestimmung benützte Verfahren wurde bereits früher beschrieben [15]. Verwendet wurde die 195 grössten E -Werte ($E \geq 1,5$). Ein erster Versuch führte zu einer nicht interpretierbaren FOURIER-Synthese. Ein zweiter Versuch mit einem andern Satz von Vorzeichen für 183 E -Werte ergab eine FOURIER-Synthese, deren 14 höchste Maxima einem vernünftigen Molekelmodell entsprachen. Es stellte sich heraus, dass beim ersten Versuch eine bereits sehr früh verwendete Beziehung versagte, wodurch eine Reihe falscher Vorzeichen eingeführt wurde. In der nachfolgenden Strukturfaktorrechnung wurden die vier am schwächsten angedeuteten Atome vorsichtshalber ausgelassen; in der anschliessenden, mit etwa 1000 Reflexen berechneten F_0 -Synthese wurden dann auch diese Atomlagen eindeutig bestätigt.

Strukturverfeinerung. Die aus der FOURIER-Synthese erhaltenen Atomkoordinaten wurden durch das Kleinst-Quadrate-Verfahren³⁾ verfeinert. In die Verfeinerung wurden 1147 Reflexe mit $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$ eingeschlossen, wobei die Reflexe mit $2\sigma(F_0) < F < 4\sigma(F_0)$ nur verwendet wurden, wenn $F_c > F_0$. Insgesamt blieben 961 Reflexe, die diesen Bedingungen genügten. Das verwendete Gewichtssystem wurde im Laufe der Verfeinerung so angepasst, dass für n beliebige Reflexe jeweils $\sum w^2 (F_0 - F_c)^2/n$ etwa konstant blieb. Dies führte zu folgender Funktion für das Gewicht w :

$$\begin{aligned} F_0 \leq 5,0: w &= 1,14 \cdot (F_0)^{1/2} \\ 5,0 < F_0 \leq 35,0: w &= 5,7 \cdot (F_0)^{-1/2} \\ F_0 > 35,0: w &= 1180,0 \cdot (F_0)^{-2} \end{aligned}$$

Der Ablauf der Verfeinerung ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für alle 1147 Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ beträgt der R -Faktor 6,1%. Die grössten Verschiebungen waren in der letzten Runde mindestens dreimal kleiner als die entsprechenden Standardabweichun-

Tabelle 1. Verfeinerungsablauf

| Runde | Atome mit isotropen B | Atome mit anisotropen B | Anzahl Reflexe in Verfeinerung | R -Faktor (%) |
|--------|--|---------------------------|--------------------------------|-----------------|
| Anfang | 10 C + 4 O | — | — | 18,3 |
| 1 | do. | — | 972 | 13,9 |
| 2 | do. + 14 H ⁴⁾ nicht verfeinert | — | 961 | 12,3 |
| 3 | do. | — | 961 | 12,0 |
| 4 | 14 H ⁴⁾ nicht verfeinert | 10 C + 4 O | 961 | 5,5 |
| 5 | do. | do. | 961 | 5,5 |

³⁾ Verwendet wurde das von M. DOBLER modifizierte Programm ACA 317 von GANTZEL, SPARKS & TRUEBLOOD. Die Modifikation betrifft insbesondere die Anpassung an unsere Programm-bibliothek für die CDC 1604 A des Rechenzentrums der ETH und den Einbau einer Testmöglichkeit für das Gewichtssystem.

⁴⁾ Berechnete Wasserstofflagen, unter Annahme von C_{2v} -Symmetrie, Bindungslängen C-H = 1,1 Å, Bindungswinkel 106°.

gen, die durch Inversion der Normalgleichungsmatrix erhalten wurden. Schliesslich wurde eine dreidimensionale Differenz-FOURIER-Synthese berechnet. Die resultierende Elektronendichte war durchwegs kleiner als $\pm 0,25e/\text{\AA}^3$; die zwei höchsten Maxima befanden sich etwa bei den erwarteten Lagen für die zwei Carboxyl-Wasserstoffatome, waren aber so diffus, dass eine genaue Lokalisierung nicht in Frage kam. Koordinaten für diese beiden Wasserstoffatome werden in den Tabellen nicht angegeben.

Resultate. Die folgenden Tabellen enthalten die numerischen Resultate der Strukturanalyse.

Tabelle 2. *Koordinaten am Schluss der Verfeinerung. Standardabweichungen $\cdot 10^{-4}$*

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|-----|------------|------------|------------|
| C1 | 0,3772 (3) | 0,1720 (3) | 0,4706 (3) |
| C2 | 0,4314 (3) | 0,2312 (3) | 0,4053 (3) |
| C3 | 0,3731 (4) | 0,2435 (4) | 0,2796 (3) |
| C4 | 0,3555 (4) | 0,1337 (5) | 0,2128 (4) |
| C5 | 0,2533 (4) | 0,0812 (5) | 0,1835 (5) |
| C6 | 0,2097 (4) | 0,0774 (5) | 0,2715 (6) |
| C7 | 0,2602 (4) | 0,0091 (5) | 0,3731 (5) |
| C8 | 0,3633 (3) | 0,0441 (3) | 0,4451 (3) |
| C9 | 0,4329 (3) | 0,1803 (3) | 0,5933 (3) |
| C10 | 0,4614 (3) | 0,3485 (3) | 0,4488 (3) |
| O1 | 0,3811 (2) | 0,1779 (3) | 0,6554 (2) |
| O2 | 0,5232 (2) | 0,1840 (3) | 0,6312 (2) |
| O3 | 0,4223 (2) | 0,4004 (2) | 0,5029 (3) |
| O4 | 0,5322 (2) | 0,3913 (2) | 0,4222 (3) |

Tabelle 3. *Koordinaten in Å, transformiert auf die beste Ebene durch die 8 Ringatome (siehe Fig. 1)*

| | <i>X</i> | <i>Y</i> | <i>Z</i> |
|-----|----------|----------|----------|
| C1 | -0,3531 | 1,3053 | -1,1778 |
| C2 | -0,0408 | 0,0234 | -1,9551 |
| C3 | -0,3318 | -1,2956 | -1,1924 |
| C4 | 0,6144 | -1,6032 | -0,0228 |
| C5 | 0,0614 | -1,2851 | 1,3865 |
| C6 | -0,6719 | 0,0098 | 1,5876 |
| C7 | 0,0801 | 1,2887 | 1,3841 |
| C8 | 0,6418 | 1,5568 | -0,0102 |
| C9 | -0,2485 | 2,5194 | -2,0663 |
| C10 | -0,8381 | -0,0407 | -3,2354 |
| O1 | -0,9922 | 3,5283 | -1,7353 |
| O2 | 0,5509 | 2,5516 | -3,0185 |
| O3 | -1,8668 | 0,6007 | -3,4133 |
| O4 | -0,3477 | -0,8594 | -4,1395 |

Transformationsmatrix:

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 10,6315 & -8,2466 & -3,4217 \\ -4,6234 & -3,9055 & 12,2525 \\ -9,1417 & -7,6154 & -2,5783 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Alter Ursprung im neuen System: $X = 1,3341$, $Y = 2,0448$, $Z = -4,7937$.

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 | 0,0049 | 0,0045 | 0,0058 | -0,0010 | 0,0022 | -0,0029 |
| C2 | 0,0051 | 0,0048 | 0,0053 | -0,0011 | 0,0012 | -0,0022 |
| C3 | 0,0092 | 0,0082 | 0,0056 | -0,0036 | 0,0007 | -0,0013 |
| C4 | 0,0097 | 0,0117 | 0,0068 | -0,0051 | 0,0047 | -0,0074 |
| C5 | 0,0078 | 0,0130 | 0,0100 | -0,0031 | -0,0007 | -0,0103 |
| C6 | 0,0044 | 0,0139 | 0,0159 | -0,0014 | 0,0007 | -0,0157 |
| C7 | 0,0071 | 0,0143 | 0,0128 | -0,0097 | 0,0064 | -0,0116 |
| C8 | 0,0073 | 0,0053 | 0,0088 | -0,0031 | 0,0042 | -0,0038 |
| C9 | 0,0052 | 0,0040 | 0,0065 | 0,0004 | 0,0021 | -0,0020 |
| C10 | 0,0052 | 0,0044 | 0,0058 | 0,0011 | 0,0014 | -0,0006 |
| O1 | 0,0057 | 0,0101 | 0,0072 | -0,0013 | 0,0049 | -0,0021 |
| O2 | 0,0045 | 0,0101 | 0,0066 | 0,0009 | 0,0017 | -0,0004 |
| O3 | 0,0068 | 0,0046 | 0,0103 | -0,0015 | 0,0067 | -0,0040 |
| O4 | 0,0073 | 0,0071 | 0,0110 | -0,0040 | 0,0094 | -0,0046 |

Tabelle 5. *Berechnete Wasserstoffkoordinaten*

Annahmen: Bindungslänge C-H = 1,1 Å; Bindungswinkel H-C-H = 106°

| | x | y | z |
|-----|-------|--------|-------|
| H1 | 0,306 | 0,212 | 0,452 |
| H2 | 0,499 | 0,186 | 0,417 |
| H3 | 0,411 | 0,303 | 0,244 |
| H4 | 0,302 | 0,282 | 0,268 |
| H5 | 0,410 | 0,072 | 0,260 |
| H6 | 0,369 | 0,149 | 0,136 |
| H7 | 0,256 | -0,005 | 0,153 |
| H8 | 0,203 | 0,128 | 0,112 |
| H9 | 0,135 | 0,044 | 0,234 |
| H10 | 0,202 | 0,163 | 0,297 |
| H11 | 0,263 | -0,079 | 0,349 |
| H12 | 0,215 | 0,010 | 0,425 |
| H13 | 0,414 | 0,018 | 0,405 |
| H14 | 0,386 | -0,002 | 0,524 |

Tabelle 6. *Bindungslängen in Å; Standardabweichungen · 10⁻³*

| | | | |
|--------|-----------|--------|-----------|
| C1-C2 | 1,531 (5) | C6-C7 | 1,498 (9) |
| C1-C8 | 1,554 (5) | C7-C8 | 1,527 (6) |
| C1-C9 | 1,508 (5) | C9-O1 | 1,296 (4) |
| C2-C3 | 1,551 (5) | C9-O2 | 1,244 (4) |
| C2-C10 | 1,510 (5) | C10-O3 | 1,225 (4) |
| C3-C4 | 1,535 (7) | C10-O4 | 1,315 (4) |
| C4-C5 | 1,547 (6) | | |
| C5-C6 | 1,502 (7) | | |

Tabelle 7. Bindungswinkel und Standardabweichungen in Grad

| | | | |
|-----------|-------------|-----------|-------------|
| C8–C1–C2 | 112,7 (0,4) | C2–C10–O3 | 123,0 (0,4) |
| C8–C1–C9 | 105,5 (0,3) | C2–C10–O4 | 114,4 (0,4) |
| C2–C1–C9 | 111,1 (0,4) | O3–C10–O4 | 122,6 (0,4) |
| C1–C9–O1 | 115,9 (0,4) | C2–C3–C4 | 115,4 (0,5) |
| C1–C9–O2 | 121,1 (0,4) | C3–C4–C5 | 115,6 (0,6) |
| O1–C9–O2 | 123,0 (0,4) | C4–C5–C6 | 118,3 (0,6) |
| C1–C2–C3 | 115,1 (0,4) | C5–C6–C7 | 118,2 (0,7) |
| C1–C2–C10 | 111,0 (0,4) | C6–C7–C8 | 117,3 (0,7) |
| C3–C2–C10 | 106,4 (0,4) | C7–C8–C1 | 115,0 (0,5) |

Tabelle 8. Torsionswinkel

| | | | |
|-------------|---------|--------------|--------|
| C7–C8–C1–C2 | –105,9° | C8–C1–C9–O1 | –85,5° |
| C8–C1–C2–C3 | 70,8° | C2–C1–C9–O1 | 152,0° |
| C1–C2–C3–C4 | –70,3° | C8–C1–C9–O2 | 91,5° |
| C2–C3–C4–C5 | 100,9° | C2–C1–C9–O2 | –31,0° |
| C3–C4–C5–C6 | –43,4° | C1–C2–C10–O3 | –21,1° |
| C4–C5–C6–C7 | –63,0° | C3–C2–C10–O3 | 104,8° |
| C5–C6–C7–C8 | 62,0° | C1–C2–C10–O4 | 159,9° |
| C6–C7–C8–C1 | 46,8° | C3–C2–C10–O4 | –74,2° |
| | | C10–C2–C1–C9 | –50,1° |

Diskussion. Das wohl wichtigste Resultat dieser Arbeit ist die eindeutige Bestimmung der Konformation eines Cyclooctan-Derivates, hier der 1,2-*trans*-Dicarbonsäure. Die in diesen Kristallen auftretende Konformation weist keine nicht-triviale Symmetrie auf, aber die Verteilung der Torsionswinkel

$$\begin{array}{cccc}
 \text{C6} & \frac{\text{C7}}{\text{C5}} & \frac{\text{C8}}{\text{C4}} & \frac{\text{C1}}{\text{C3}} & \text{C2} \\
 & & & & \frac{62^\circ}{-63^\circ} & \frac{47^\circ}{-43^\circ} & \frac{-106^\circ}{101^\circ} & \frac{71^\circ}{-70^\circ}
 \end{array}$$

zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit der spiegelsymmetrischen Konformation, die von HENDRICKSON [3] als «Wanne-Sessel»-Form bezeichnet wird. Die angenäherte Spiegelebene geht durch die beiden Atome C2 und C6. Die Unterschiede zwischen gemessenen Werten von spiegelbildlich angeordneten molekularen Parametern haben folgende Werte (beginnend beim Atom C2):

| | |
|----------------|------------------------------------|
| Bindungslängen | 0,020 Å, 0,019 Å, 0,020 Å, 0,004 Å |
| Bindungswinkel | 2,7°, 0,6°, 1,0° |
| Torsionswinkel | 0,5°, 4,9°, 3,4°, 1,0° |

Diese Unterschiede sind zum Teil auf experimentelle Ungenauigkeiten zurückzuführen; die Standardabweichungen für Bindungslängen und Bindungswinkel, die von zufälligen Fehlern in den gemessenen F_0 -Werten herrühren, betragen 0,005–0,009 Å bzw. 0,4–0,7°. Zudem bestehen Anzeichen für einen systematischen Fehler, denn die am weitesten von den zwei Carboxylgruppen entfernten Bindungen erscheinen verkürzt, mit einer entsprechenden Aufweitung der Bindungswinkel sowie ausgeprägter Anisotropie der Temperaturfaktoren der betreffenden Atome. Solche systematischen Fehler wurden auch bei anderen Kristallstrukturuntersuchungen von Verbindungen der mittleren Ringe festgestellt; sie sind wahrscheinlich eine Folge der Beweglichkeit dieses Teils der Molekel [16]. Ein Teil der Differenzen dürfte jedoch auch auf die un-

symmetrische Anordnung der zwei Carboxylgruppen bezüglich der Spiegelebene des Rings zurückzuführen sein. Es scheint wahrscheinlich, dass für die unsubstituierte Cyclooctanmolekel eine entsprechende Konformation mit einer Spiegelebene ein lokales Minimum der Potentialenergie darstellt.

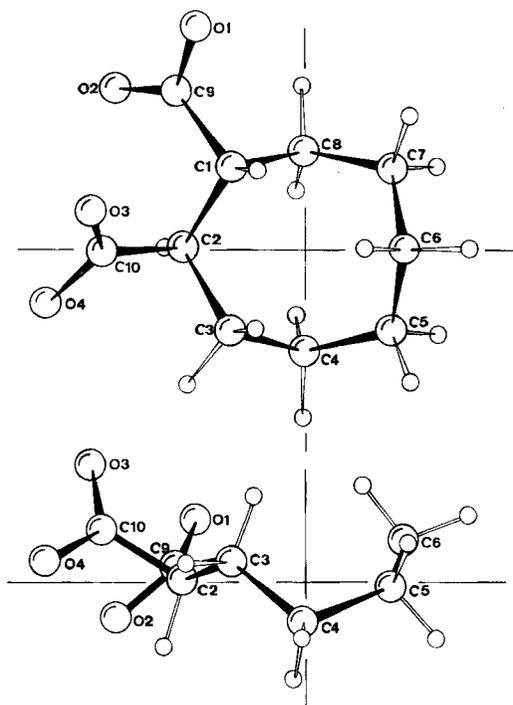


Fig. 1. Darstellung der Molekel, bezogen auf die beste Ebene durch die acht Ringatome (siehe auch Tabelle 3)

Ob diese Konformation ein absolutes Energieminimum darstellt, ist eine andere Frage, die zum jetzigen Zeitpunkt nicht mit Sicherheit beantwortet werden kann. Frühere experimentelle und theoretische Untersuchungen haben nicht zu klaren Ergebnissen geführt, wobei das Abwägen aller Fakten etwa nahelegen könnte, dass keine Konformation energetisch mit mehr als einigen Hundert Kalorien/Mol bevorzugt ist. Man muss dabei allerdings anmerken, dass eine spiegelsymmetrische Konformation sowohl von HENDRICKSON [3] wie von BIXON & LIFSON [5] auf Grund ihrer Berechnungen als absolutes Energieminimum angegeben wird. Berechnungen von WIBERG [4] stufen diese Form um einige Hundert Kalorien/Mol weniger günstig ein als eine Konformation des Kronen-Typs, aber diese Berechnungen basieren auf einem Modell der spiegelsymmetrischen Konformation, das eine zusätzliche Einschränkung enthält. (In diesem Zusammenhang sei betont, dass die von WIBERG [4] angegebenen Parameter für die spiegelsymmetrische Konformation erheblich von den experimentell gemessenen Parametern abweichen, während diejenigen von HENDRICKSON und in noch grösserem Masse die von BIXON & LIFSON sehr gut damit übereinstimmen.) Auf der experimentellen Seite wurden Konformationen, die weitgehend spiegelsymme-

trisch sind, nicht nur bei der hier beschriebenen 1,2-*trans*-Dicarbonsäure beobachtet, sondern auch bei der 1,2-*cis*-Dicarbonsäure, deren Struktur zurzeit in unserem Laboratorium verfeinert wird; auch in einer von GROTH [17] veröffentlichten Struktur des 3,6-Spiro-dicyclooctyliden-1,2,4,5-tetraoxacyclohexans besitzt der achtgliedrige Ring diese Konformation. Im Anschluss an die vorläufige Publikation der Struktur des *trans*-Isomeren [18] wurde die spiegelsymmetrische Konformation auch durch eine neue Interpretation des Kernresonanzspektrums von deuterierten Cyclooctanen unterstützt [19].

Fig. 1 zeigt, dass sich in der 1,2-*trans*-Dicarbonsäure die Carboxylsubstituenten am «kronenförmigen» Ende des Rings befinden, eine am Atom C2 in der approximativen Spiegelebene, die andere am benachbarten Atom C1. Die Möglichkeit kann nicht ausgeschlossen werden, dass die *trans*-Gruppierung vicinaler Carboxylgruppen mit-hilft, die kronenförmige Anordnung der Atome an diesem Ende der Molekel zu stabilisieren, aber es ist schwierig einzusehen, wieso dies die Anordnung der Atome am unsubstituierten Ende beeinflussen sollte. Die Kronen- und die Spiegelbild-Konformation unterscheiden sich in erster Näherung nur in der Lage von Atom C6 (Fig. 1), das entweder über oder unter der mittleren Ebene der vier Atome C1, C3, C5, C7 liegen kann. Die Kräfte, die durch die weit entfernte Carboxylgruppe auf C6 ausgeübt werden, sind zudem sicher sehr klein; die Kronenkonformation des Cyclooctanrings muss deshalb weniger stabil sein als die beobachtete spiegelsymmetrische Konformation.

Das Gegenargument, die alternative Kronenform könnte durch ungünstige Kristallpackung benachteiligt sein, wird durch die Prüfung der tatsächlichen Packung hinfällig. Die nächsten Nachbarn von C6 sind die Atome O1 und O2 der Molekeln bei $(1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z)$ bzw. $(-1/2 + x, 1/2 - y, -1/2 + z)$ mit Abständen von 3,48 Å bzw. 3,91 Å. Durch Umklappung von C6 werden beide Abstände etwas länger, ohne dass dadurch neue, zu kurze Kontakte entstehen. Abgesehen von diesen beiden Sauerstoffnachbarn ist das Sattellende einer gegebenen Molekel mit Sattelenden anderer Molekeln über Schraubenachsen so verknüpft, dass die alternative Lage des Atoms C6 eine ebenso gute intermolekulare Packung ergeben würde wie die beobachtete. (Siehe Fig. 3.) Im übrigen beteiligen sich beide Carboxylgruppen im Kristall an intermolekularen Wasserstoffbrücken, so dass die beobachtete Konformation sicher nicht durch eine interne Wasserstoffbrücke stabilisiert wird.

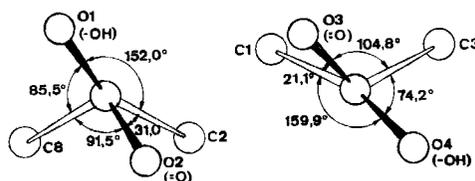


Fig. 2. Anordnung der Carboxylgruppen in bezug auf den Ring

Links: Carboxylgruppe am Atom C1, dargestellt entlang der Bindung C9–C1.

Rechts: Carboxylgruppe am Atom C2, dargestellt entlang der Bindung C10–C2.

Die sterische Beziehung zwischen den zwei Carboxylgruppen scheint mehr oder weniger normal für eine vicinal *trans*-disubstituierte Verbindung; der Torsionswinkel C9–C1–C2–C10 beträgt 50° (synklinale) und ergibt zwischen den nichtgebundenen

Atomen C9 ... C10 einen Abstand von 2,88 Å. Die vier Atome C1, C9, O1, O2 liegen dabei bis auf 0,015 Å in einer Ebene, die vier Atome C2, C10, O3, O4 bis auf 0,005 Å in einer andern Ebene. Der kürzeste intramolekuläre Abstand zwischen Sauerstoffatomen verschiedener Carboxylgruppen beträgt 3,13 Å für O2 ... O3.

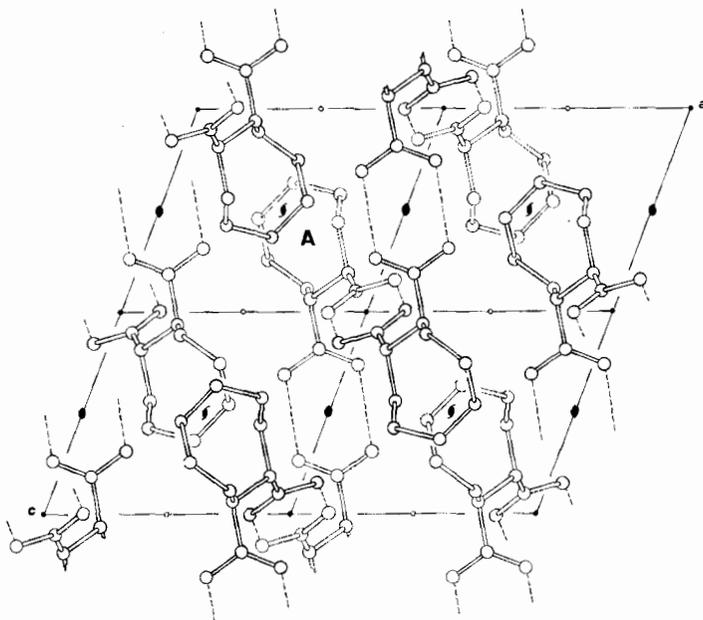


Fig. 3. Packung der Molekeln in der Einheitszelle in Projektion entlang der *b*-Achse

Kürzlich wurde darauf hingewiesen, dass die bevorzugte Konformation sowohl äquatorialer wie axialer Carboxylgruppen in Cyclohexancarbonsäure anscheinend einer Anordnung mit der C=O-Bindung synplanar zu einer der C_α-C_β-Bindungen des Rings entspricht [20]. Fig. 2 zeigt die entsprechende Anordnung beider Carboxylgruppen der hier behandelten Molekel. Die Torsionswinkel τ (C2-C1-C9=O2) und τ (C1-C2-C10=O3) betragen -31° bzw. -21° , womit beide C=O-Gruppen immerhin noch synperiplanar zu einer C_α-C_β-Bindung des Cyclooctanrings sind⁵⁾. Jede Carboxylgruppe wird so aus der strikt synplanaren Anordnung gedreht, dass der kürzeste Abstand zwischen nicht gebundenen Atomen, den Ketosauerstoffen O2 und O3, vergrößert wird.

Die Verknüpfung beider Carboxylgruppen zu Paaren durch intermolekulare Wasserstoffbrücken ergibt eine verwickelte, ungewöhnliche Kristallstruktur, die in Fig. 3 in Projektion entlang der *b*-Achse dargestellt ist. Die eine Carboxylgruppe (C9, O1, O2) der Molekel A formt Wasserstoffbrücken mit einer andern Gruppe über die zweizählige Drehachse bei $1/2, y, 3/4$ (O1 ... O2; 2,61 Å), während die zweite Carboxylgruppe (C10, O3, O4) Wasserstoffbrücken über ein Symmetriezentrum bei $1/2, 1/2, 1/2$

⁵⁾ Die Konformationen beider Carboxylgruppen sind sehr ähnlich den in Kristallen von *meso*- α, α' -Dimethylglutarsäure [21] und anderen α -Methyl-substituierten Carbonsäuren beobachteten Konformationen [22].

- [8] O. BASTIANSEN, persönliche Mitteilung.
 [9] D. E. SANDS & V. W. DAY, Acta crystallogr. 19, 278 (1965).
 [10] J. D. DUNITZ & V. PRELOG, Angew. Chem. 72, 896 (1960); H. C. MEZ, Dissertation ETH, Zürich, Nr. 3243.
 [11] E. HUBER-BUSER, unveröffentlichte Arbeit.
 [12] H. B. BÜRGI & J. D. DUNITZ, erscheint in Helv.
 [13] A. J. C. WILSON, Nature 150, 152 (1942).
 [14] H. HAUPTMANN & J. KARLE, Amer. crystallogr. Assoc. Monograph No. 3 (1953).
 [15] M. DOBLER & J. D. DUNITZ, Helv. 48, 1429 (1965).
 [16] J. D. DUNITZ & H. ESER, unveröffentlichte Arbeit.
 [17] P. GROTH, Acta chem. scand. 19, 1497 (1965).
 [18] J. D. DUNITZ & A. MUGNOLI, Chem. Common. 1966, 166.
 [19] F. A. L. ANET & M. ST. JACQUES, J. Amer. chem. Soc. 88, 2585 (1966).
 [20] J. D. DUNITZ & P. STRICKLER, Tetrahedron Letters 33, 3933 (1966).
 [21] P. GANIS, C. PEDONE & P. A. TEMUSSI, Rend. Accad. naz. Lincei 36, 510 (1964).
 [22] P. GANIS, persönliche Mitteilung.

290. Verfeinerung der Kristallstruktur von 1,4-*trans*-Diaminocyclohexan-dihydrochlorid

von J. D. Dunitz und P. Strickler

(8. X. 66)

Vor kurzem berichteten wir über die Kristallstruktur von 1,4-*trans*-Diaminocyclohexan-dihydrochlorid [1]. Die dreidimensionale Strukturverfeinerung erfolgte nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren, wobei die den Beobachtungen zugeordneten Gewichte nach einem willkürlich gewählten, gebräuchlichen System bestimmt wurden [2]. Der Frage nach der Angemessenheit dieser Gewichtsfunktion war damals keine Beachtung geschenkt worden. Zu einer diesbezüglichen Überprüfung sahen wir uns erst veranlasst, nachdem bei einer andern Strukturverfeinerung Veränderungen der Gewichtsfunktion zu teilweise erheblichen Verschiebungen der Parameter geführt hatten [3]. Im hier vorliegenden Fall ergab die Wiederaufnahme der Verfeinerung mit einer besser geeigneten Gewichtsfunktion einige kleine aber bemerkenswerte Änderungen. Es werden die neuen Resultate, in Gegenüberstellung mit den früher veröffentlichten Werten, aufgeführt.

1. *Frühere Verfeinerung*¹⁾. Anisotrope Temperaturfaktoren für Cl-, N- und C-Atome, H-Beiträge in die Strukturfaktorrechnungen eingeschlossen, H-Lagen nicht verfeinert.

Gewichtsfunktion $F_0 < 4$: $w = (1/4)^3$; $F_0 > 4$: $w = (1/F_0)^2$.

Anzahl eingeschlossener Reflexe: 836; *R*-Faktor am Schluss: 9,3%.

2. *Neue Verfeinerung*²⁾.

Gewichtsfunktion $F_0 < 5$: $w = F_0/5$; $5 < F_0 < 20$: $w = 1$; $F_0 > 20$: $w = (20/F_0)^2$.

1) Voll-Matrix Least-Squares Programm: P. K. GANTZEL, R. A. SPARKS, K. N. TRUEBLOOD, Amer. Crystallogr. Assoc. Computer Program No. 317 (abgeändert für Gebrauch auf der CDC 1604 des Rechenzentrums der ETH von E. F. MEYER).

2) Gleiches Programm, modifiziert von M. DOBLER.