

- [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.

Anzahl eingeschlossener Reflexe: 783.

1. Runde: Parameter-Ausgangswerte = Endwerte der früheren Verfeinerung. $R = 7,0\%$.

Ausschluss von 12 Reflexen (unzuverlässige Messungen, hohe, asymmetrische Hintergründe Intensitäten).

2. Runde: $R = 6,0\%$.

3. Runde: $R = 5,2\%$.

Tabelle 1. *Koordinaten am Ende der neuen Verfeinerung (Standardabweichungen $\cdot 10^4$)*
(Darunter eingeklammert die früher veröffentlichten Werte)

	x	y	z
Cl	0,9631 (3) (0,9632)	0,9681 (4) (0,9681)	0,1542 (1) (0,1541)
N	0,2467 (14) (0,2469)	0,5243 (14) (0,5248)	0,1571 (4) (0,1581)
C1	0,4103 (12) (0,4077)	0,5739 (14) (0,5717)	0,0844 (5) (0,0846)
C2	0,5380 (15) (0,5351)	0,3540 (17) (0,3521)	0,0813 (5) (0,0816)
C3	0,7002 (11) (0,7007)	0,3985 (16) (0,3975)	0,0053 (4) (0,0055)

3. *Eignung der Gewichtsfunktion.* Die einer Reihe von Beobachtungen F_0 zugeordneten Gewichte werden dann als angemessen betrachtet, wenn der durchschnittliche Wert der gewogenen quadratischen Abweichung für eine beliebige, umfangreiche Auswahl konstant ist:

$$\overline{w \Delta^2} = \overline{w (F_0 - F_c)^2} = k$$

Um zu prüfen, ob die Gewichtsfunktion diesem Kriterium standhält, wurde $\overline{w \Delta^2}$ für 5 aufeinanderfolgende F_0 -Bereiche berechnet. Damit wird der gewünschte Aufschluss über die allenfalls zu treffende Korrektur der Gewichte erhalten, welche ja in Abhängigkeit von F festgelegt wurden.

Im vorliegenden Fall hat sich gezeigt, dass die bei der früheren Verfeinerung gewählte Funktion im Bereich der kleinen F -Werte viel zu hohe Gewichte ergab.

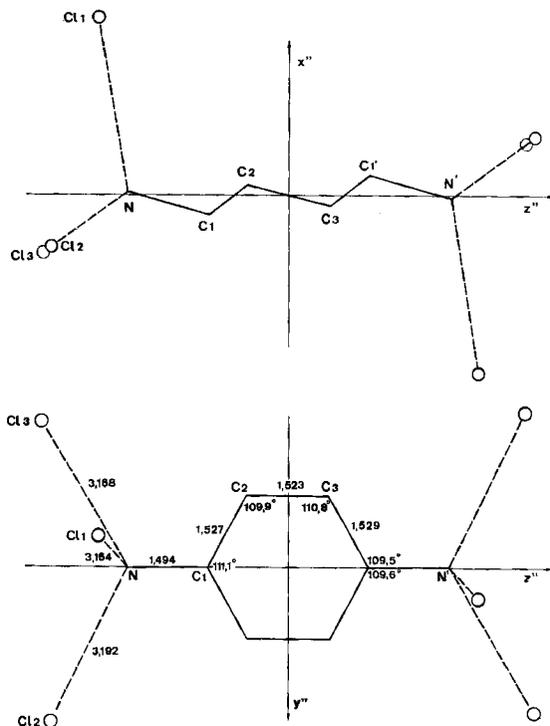
Tabelle 2. *Anisotrope Temperaturfaktoren. Darstellung in der Form*

$$T = \exp [-10^{-6}(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)]$$

B -Werte: Berechnete Mittelwerte der Hauptachsen der Schwingungsellipsoide.

(Darunter eingeklammert die früher veröffentlichten Werte)

	B (Å)	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Cl	3,38 (3,27)	2286 (2530)	3330 (2980)	355 (313)	1843 (1840)	112 (100)	-142 (-140)
N	3,27 (3,14)	2150 (2820)	3483 (2960)	332 (230)	2118 (2070)	163 (110)	87 (100)
C1	2,72 (2,48)	1772 (1930)	2578 (1980)	312 (268)	1453 (1000)	-106 (-210)	24 (-20)
C2	3,40 (3,20)	2386 (2540)	3777 (3580)	325 (315)	3263 (3090)	71 (180)	435 (490)
C3	3,00 (2,61)	1773 (1410)	3697 (3250)	274 (254)	2325 (1200)	-51 (120)	159 (400)



1,4-trans-Diaminocyclohexan-dihydrochlorid. Molekulare Geometrie

Darstellung der Molekel und ihrer nächsten Cl-Nachbarn mit Bezug auf die molekularen Hauptträgheitsachsen

Tabelle 3. *Molekulare Geometrie*
(Eingeklammert die früher veröffentlichten Werte)

a) Bindungslängen, N...Cl-Abstände (Å)			
C1-C2	1,527 (1,524)	N...Cl1	3,164 (3,167)
C2-C3	1,523 (1,538)	N...Cl2	3,192 (3,191)
C3-C1'	1,529 (1,531)	N...Cl3	3,168 (3,157)
C1-N	1,494 (1,490)		
b) Bindungswinkel (Grad)			
C1-C2-C3	109,9 (110,1)	C1-N...Cl1	114,8 (113,8)
C2-C3-C1'	110,8 (110,8)	C1-N...Cl2	109,1 (108,9)
C3-C1'-C2'	111,1 (111,3)	C1-N...Cl3	111,1 (111,7)
C3'-C1-N	109,5 (110,7)	Cl1...N...Cl2	112,0
C2-C1-N	109,6 (109,6)	Cl1...N...Cl3	96,5
		Cl2...N...Cl3	113,3
c) Torsionswinkel (Grad)			
C1-C2-C3-C1'	-56,9 (-56,5)	C2-C1-N...Cl1	-49,8 (-50,6)
C2-C3-C1'-C2'	57,5 (57,2)	C2-C1-N...Cl2	-176,5 (-176,3)
C3-C1'-C2'-C3'	-57,0 (-56,8)	C2-C1-N...Cl3	58,3 (57,7)
C3-C2-C1-N	178,1		
C2'-C3'-C1-N	178,7		

3. *Resultate*. Der Effekt auf die molekulare Geometrie wird zunächst augenfällig durch die bessere Ausgeglichenheit der drei unabhängigen C–C-Bindungslängen (s. Tabelle 3). Die einzige nennenswerte Bindungswinkel-Änderung betrifft mit $1,2^\circ$ den Winkel C3'–C1–N, wobei die Verschiebung in Richtung auf bessere Ausgeglichenheit von C3'–C1–N ($109,5^\circ$) und C2–C1–N ($109,6^\circ$) erfolgte. Mittlere C–C-Bindungslänge und mittlerer C–C–C-Bindungswinkel betragen jetzt $1,526 \text{ \AA}$ bzw. $110,6^\circ$. Der Vergleich der endgültigen Temperaturfaktorparameter mit den früher veröffentlichten Werten (s. Tabelle 2) zeigt, dass die neue Verfeinerung zu systematischen Änderungen geführt hat. Für alle Atome ist eine Vergrößerung der Anteile b_{22} und b_{33} zu verzeichnen, währenddem die Werte für b_{11} , mit Ausnahme von C3, etwas zurückgingen. Insgesamt sind die *B*-Werte etwas grösser geworden. Zufolge dieser Änderungen sind die früheren Resultate hinsichtlich Translations- und Rotations-Schwingung der starr angenommenen Molekel als bedeutungslos anzusehen. Die stark abweichenden Ergebnisse der entsprechenden Berechnungen mit den neuen Temperaturfaktor-Parametern lassen keine überzeugende Interpretation zu.

Für die Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung. Wir danken für die vom Rechenzentrum der ETH bei der Durchführung der Rechnungen gewährte Hilfe.

SUMMARY

The previously described structure of 1,4-*trans*-diaminocyclohexane dihydrochloride has been further refined by full-matrix least-squares analysis with an improved weighting scheme.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. D. DUNITZ & P. STRICKLER, *Helv.* **48**, 1450 (1965).
- [2] E. W. HUGHES, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1737 (1941).
- [3] J. D. DUNITZ & R. R. RYAN, *Acta crystallogr.*, **21**, 617 (1966).

291. Die Kristallstruktur von 1,4-*trans*-Cyclohexan-dicarbon säure

von J. D. Dunitz und P. Strickler

(8. X. 66)

Die RÖNTGEN-Kristallstrukturanalyse von 1,4-*trans*-Diaminocyclohexan-dihydrochlorid ergab einen mittleren C–C–C-Bindungswinkel von $110,6^\circ$ [1]. Dieser Wert ist etwas kleiner als das entsprechende Resultat ($111,55^\circ$) der Elektronenbeugungsuntersuchung an gasförmigem Cyclohexan [2]. Es schien uns angezeigt, weitere Cyclohexan-Derivate, mit Vorteil ohne Schweratom, auf die Bindungswinkel im Ring hin zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit ergibt nun für 1,4-*trans*-Cyclohexan-dicarbon säure im Sechsring einen mittleren C–C–C-Winkel von $112,0^\circ$.

1. *Herstellung der Kristalle*. Es wurde ein käufliches Präparat verwendet. Nach Auflösung der pulverförmigen Substanz in einem Gemisch von Äthylalkohol und *i*-Amylalkohol wurden Proben