

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

der Lösung auf kleine Uhrgläser gegeben, die mit einer dünnen Schicht Siliconfett versehen waren, um vorzeitiges Eintreten der Kristallisation am Rande der Flüssigkeit zu erschweren. Die Lösungen waren nach etwa einem Tag eingedunstet. Zurück blieben schöne, vollkommen prismenförmige Kristalle, mit (100) gut entwickelt.

2. *Kristalldaten*. 1,4-*trans*-Cyclohexan-dicarbonsäure, $C_8H_{12}O_4$, $M = 172,18$. Monoklin, $a = 5,598$, $b = 9,626$, $c = 8,052$ Å, $\gamma = 107^\circ 14'$, $D_m = 1,363$, $Z = 2$, $D_x = 1,380$. Raumgruppe $P2_1/b$ (Nr. 14, C_{2h}^2 , «first setting»). Kristallographisch geforderte Molekularsymmetrie: Inversionszentrum ($\bar{1}$).

Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf 30° -Präzessionsaufnahmen erhalten (CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1,542$ Å, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0,7107$ Å). Die Genauigkeit liegt bei 0,2%, wobei die Fehler hauptsächlich von apparativen Ungenauigkeiten herrühren.

3. *Intensitätsmessungen*. Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Linear Diffractometer HILGER & WATTS. Experimentelle Bedingungen: Abmessungen des verwendeten Kristalls $0,1 \times 0,4 \times 0,5$ mm, MoK_α -Strahlung, Scintillationszähler, Oszillationswinkel $3-4^\circ$, Messzeit 24 s, pro Reflexion je eine Messung mit Sr- und eine mit Zr-Filter. Es wurden 902 Reflexe (Schichten $hk0-hk9$) bis zu einem maximalen $\sin \Theta/\lambda$ -Wert von 0,717 gemessen. Die Umwandlung der rohen Intensitäten in relative F^2 -Werte erfolgte wie üblich. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht angebracht. (Absorptionskoeffizient für MoK_α -Strahlung = $1,17$ cm^{-1} .)

4. *Strukturanalyse*. Die Abwesenheit eines Schweratoms in der Molekel führte uns zur Anwendung direkter Methoden. Für eine detaillierte Beschreibung des gewählten Verfahrens verweisen wir auf eine frühere Arbeit [3].

Unter den 219 Reflexen mit Intensitäten grösser als ihre vierfache Standardabweichung wurden 105 E -Werte über 1,2 gefunden. Für diese 105 Reflexe wurde eine Liste aller $E_h \cdot E_{h'} \cdot E_{h+h'}$ -Tripel mit den entsprechenden π -Werten ($\pi = |E_h \cdot E_{h'} \cdot E_{h+h'}|$) aufgestellt¹⁾. Durch Absuchen der $E_h \cdot E_{h'} \cdot E_{h+h'}$ -Liste, beginnend bei den höchsten π -Werten, konnten nun die Vorzeichen-Informationen, ausgehend von drei Basis-Reflexen, systematisch erweitert werden. Im hier vorliegenden Fall gelang es ohne Schwierigkeiten, einen eindeutigen Satz von Vorzeichen für die 105 Reflexe mit $E > 1,2$ zu erhalten. Wie sich dann auf Grund der ermittelten Struktur zeigen sollte, waren alle Vorzeichen richtig bestimmt worden.

Aus der anschliessend mit 105 E -Werten berechneten, dreidimensionalen FOURIER-Synthese (s. Fig. 1) wurden die Maxima der Atomlagen mit Hilfe eines Näherungsverfahrens bestimmt; die so erhaltenen Koordinaten dienten direkt als Ausgangswerte für die Verfeinerung.

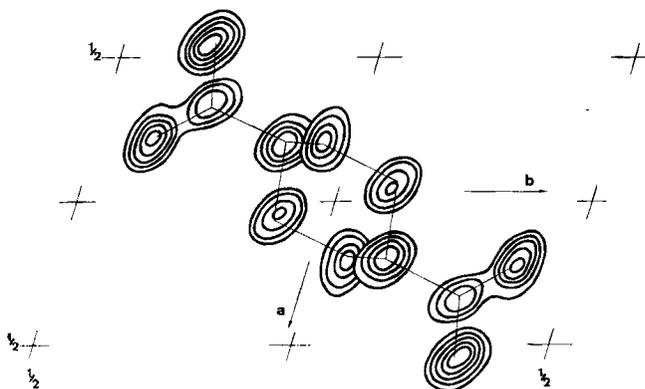


Fig. 1. Dreidimensionale FOURIER-Synthese mit 105 E -Werten
Äquidistante Kurven auf willkürlichem Maßstab

¹⁾ FORTRAN-Programm für die CDC 1604 des Rechenzentrums der ETH Zürich (H. C. MEZ, unveröffentlichte Arbeit).

5. *Verfeinerung*. Die Verfeinerung wurde unter Verwendung eines für die CDC 1604 des Rechenzentrums der ETH modifizierten Programms durchgeführt²⁾. Der Ablauf ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Für die Auswahl der in die Verfeinerung einzuschliessenden Reflexe wurde wie folgt vorgegangen: innerhalb einer grob abgeschätzten Grenze in $\sin \Theta/\lambda$, bis zu welcher die durchschnittliche Intensität der Reflexe die Hintergrund-Intensität übersteigt, wurden alle Reflexe mitgenommen, von den ausserhalb liegenden nur diejenigen mit Intensitäten grösser als ihre vierfache Standardabweichung. Damit stellte sich die Gesamtzahl der eingeschlossenen Reflexe auf 400.

Tabelle 1. *Ablauf der dreidimensionalen Verfeinerung*

Verwendete Abkürzungen: *SF* Strukturfaktor, *TF* Temperaturfaktor, *w* Gewichtungsfaktor $[w(F_0 - F_c)^2]$

Rechnung	R (%)	Bemerkungen
Anfang	26,6	Isotrope <i>TF</i> , <i>SF</i> ohne Einschluss der H-Beiträge
1. Runde	23,5	$F_0 > 20$ $w = (20/F_0)^2$
2. Runde	23,3	$F_0 < 20$ $w = (F_0/20)^2$
3. Runde	23,3	
Differenzsynthese		Lokalisierung aller H-Atome mit Ausnahme desjenigen der Carboxylgruppe.
Anfang	21,2	Isotrope <i>TF</i> , Einschluss der H-Beiträge
4. Runde	18,4	(ohne Carboxy-H) in <i>SF</i> (berechnete Lagen gem. Tab. 4, $B_H = 3,0 \text{ \AA}^2$)
5. Runde	18,1	
6. Runde	18,1	$F_0 < 5$ $w = (10/35 \cdot 5)^2 F_0^2$ $5 < F_0 < 35$ $w = (10/35)^2$ $F_0 > 35$ $w = (10/F_0)^2$
7. Runde	9,3	Anisotrope <i>TF</i> , gleiche Gewichtsfunktion wie 4.–6.
8. Runde	8,4	Runde, $B_H = 4,0 \text{ \AA}^2$
9. Runde	8,3	
Differenzsynthese		Lage des H-Atoms der Carboxylgruppe nicht zuverlässig beobachtet (s. Fig. 2 und Diskussion).
10. Runde	7,8	Anisotrope <i>TF</i> , H-Koordinaten gestützt auf 9. Runde
11. Runde	7,8	neu berechnet, Carboxy-H mit Koordinatenmittel der durch H-Brücke verbundenen O-Atome eingegeben.

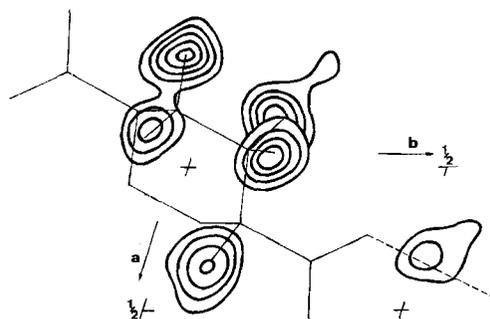


Fig. 2. *Dreidimensionale Differenz-FOURIER-Synthese*

Äquidistanz der Kurven $0,1 \text{ e/\AA}^3$, beginnend mit $0,1 \text{ e/\AA}^3$, C-Gerüst mit berechneten H-Lagen

²⁾ Voll-Matrix Least-Squares Programm: P. K. GANTZEL, R. A. SPARKS & K. N. TRUEBLOOD, Amer. Crystallogr. Assoc. Computer Program No. 317 (abgeändert für den Gebrauch auf der CDC 1604 von E. F. MEYER).

6. *Resultate*. Tabelle 2 enthält die Lage-Parameter für die C- und O-Atome am Schluss der Verfeinerung, mit den entsprechenden Standardabweichungen. Letztere sind angenähert isotrop und betragen etwa 0,005 Å für C-, 0,004 Å für O-Atome. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3 und die berechneten H-Lagen in Tabelle 4 aufgeführt. Auf eine Wiedergabe der Tabelle der F_o - und F_c -Werte wurde verzichtet; eine Kopie wird Interessenten auf Wunsch zugesandt. Auf Grund der Genauigkeit der Lage-Parameter ergeben sich etwa die folgenden Standardabweichungen für die die molekulare Geometrie beschreibenden Grössen: Bindungslängen 0,007 Å; Bindungswinkel C-C-C 30', O-C-O 35'; Torsionswinkel 45'.

Tabelle 2. *Koordinaten (und zugehörige Standard-Abweichungen $\cdot 10^4$) am Ende der Verfeinerung*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C1	0,1968 (9)	0,1350 (4)	0,0345 (7)
C2	-0,0625 (9)	0,1067 (5)	0,1083 (7)
C3	-0,1955 (9)	-0,0561 (5)	0,1249 (7)
C4	0,3287 (8)	0,2952 (5)	0,0175 (6)
O1	0,2373 (6)	0,3879 (3)	0,0703 (5)
O2	0,5442 (6)	0,3285 (3)	-0,0535 (5)

Tabelle 3. *Anisotrope Temperaturfaktoren. Darstellung in der Form*
 $T = \exp[-10^{-5}(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)]$

	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
C1	3771	499	1955	-246	506	-202
C2	3566	672	2680	-394	2928	-561
C3	4118	639	2427	-490	2156	-354
C4	3251	806	1605	391	232	-201
O1	3824	612	3125	-249	2481	-246
O2	3323	1038	2920	-74	2551	-416

Tabelle 4. *Berechnete Wasserstoff-Koordinaten*
 Berechnungsgrundlagen: C-Koordinaten in Tabelle 2, C_{2v} -Symmetrie um C-Atome,
 C-H = 1,1 Å, H-C-H = 106°

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H-C1	0,3190	0,1031	0,1243
H1-C2	-0,1745	0,1577	0,0304
H2-C2	-0,0493	0,1592	0,2307
H1-C3	-0,3888	-0,0728	0,1673
H2-C3	-0,1042	-0,1028	0,2220

Es wurde versucht, die individuellen Temperaturbewegungen der Atome durch eine Bewegung der ganzen, starr gedachten Molekel zu deuten. Nach der hierfür von CRUICKSHANK ausgearbeiteten Methode [4] wurden die in U_{ij} -Werte umgewandelten Temperaturfaktor-Parameter zur Bestimmung der Translations- und Rotations-schwingungs-Tensoren verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die Temperaturbewegungen der Atome mit einer bedeu-

tenden Rotationsschwingung um die Längsachse der Molekel in Einklang stehen: die grösste Hauptachse des ω -Ellipsoids fällt praktisch mit der Achse z'' des Systems der molekularen Hauptträgheitsachsen zusammen (Tab. 5, d und e, Fig. 3). Als Folge einer Rotationsschwingung werden die scheinbaren Atomlagen etwas gegen die Achse

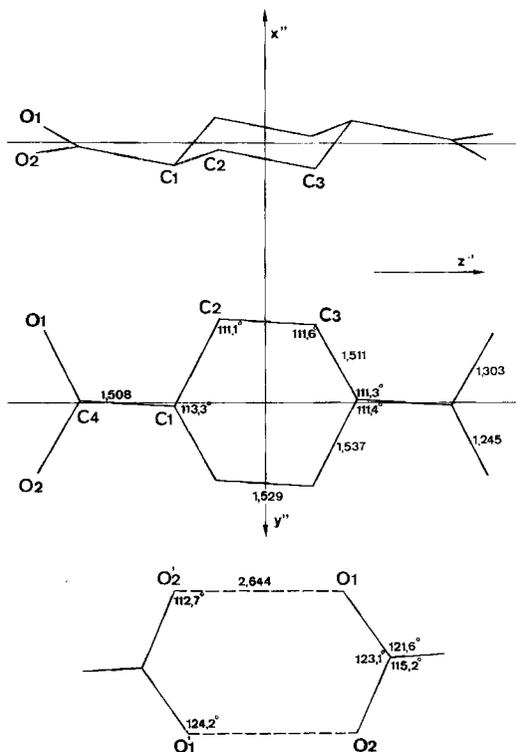


Fig. 3. 1,4-trans-Cyclohexan-dicarbonsäure. Molekulare Geometrie
Darstellung der Molekel mit Bezug auf die molekularen Hauptträgheitsachsen

hin verschoben [5]. Der Effekt erreicht hier, bei einer Amplitude von etwa $10,7^\circ$, ein Ausmass, das seine Berücksichtigung notwendig macht. Bei der angebrachten Korrektur handelt es sich lediglich um eine ziemlich grobe Schätzung. Die korrigierten molekular-kartesischen Koordinaten sind in Tabelle 6 aufgeführt. Diesen Werten kommt nur als Grundlage für die Berechnung der molekularen Geometrie Bedeutung zu (Tab. 7); es wäre also verfehlt, davon ausgehend durch Rücktransformation «korrigierte Kristallkoordinaten» und, gestützt darauf, intermolekulare Grössen gewinnen zu wollen.

7. *Diskussion.* Der mittlere C-C-C-Winkel im Ring beträgt $112,0^\circ$, wobei der grösste Winkel im Ring ($113,3^\circ$) an jenem Atom auftritt, das den Substituenten trägt. Mit der Abweichung von $+2,5^\circ$ gegenüber dem idealen Tetraederwinkel geht eine deutliche Ringverflachung einher, wie aus den Torsionswinkeln, $52,6^\circ$, $53,2^\circ$, $52,9^\circ$, ersichtlich wird. Die Konsequenzen einer solchen Verflachung in chemischer Hinsicht

Tabelle 5. *Analyse der thermischen Bewegung*

a) Molekular-kartesische Koordinaten

	x''	y''	z''
C1	-0,33939	0,05026	-1,41872
C2	-0,09987	-1,27377	-0,71934
C3	-0,39086	-1,18005	0,77774
C4	-0,05105	-0,03523	-2,89492
O1	0,24377	-1,09608	-3,43866
O2	-0,15288	1,06836	-3,54841

b) Transformation der Kristallkoordinaten auf die molekular-kartesischen Koordinaten

$$\begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0,469412 & 0,385812 & -0,794229 \\ 0,641551 & -0,468999 & -0,607001 \\ -0,606683 & -0,794472 & -0,027365 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} ax \sin \gamma \\ ax \cos \gamma + by \\ cz \end{bmatrix}$$

c) Beobachtete und berechnete U_{ij} -Werte (10^{-4} \AA^2)

	U_{11}		U_{22}		U_{33}		U_{12}		U_{13}		U_{23}	
	beob.	ber.										
C1	720	623	575	499	200	266	-25	44	40	30	-51	9
C2	1171	1173	384	455	239	268	-4	-3	44	47	18	3
C3	1046	1089	512	503	232	265	-57	-112	60	39	-3	5
C4	577	691	485	476	328	265	-15	2	-5	35	-22	6
O1	1180	1155	522	498	239	272	87	62	94	71	11	-9
O2	1160	1122	453	499	367	270	59	52	5	14	80	20

d) ω - und T -Matrix, darunter die zugehörigen Standard-Abweichungen

$$T = \begin{bmatrix} 0,0600 & 0,0049 & 0,0036 \\ & 0,0450 & 0,0005 \\ & & 0,0265 \end{bmatrix} \quad \omega = \begin{bmatrix} 0,96 & 1,81 & 1,40 \\ & 3,54 & 0,44 \\ & & 114,40 \end{bmatrix}$$

(\AA^2) (Grad²)

$$\sigma(T) = \begin{bmatrix} 0,0035 & 0,0025 & 0,0018 \\ & 0,0025 & 0,0017 \\ & & 0,0017 \end{bmatrix} \quad \sigma(\omega) = \begin{bmatrix} 1,00 & 1,01 & 1,22 \\ & 1,07 & 2,19 \\ & & 8,29 \end{bmatrix}$$

e) Eigenwerte und Komponenten der Eigenvektoren

(\AA^2)	l	m	n	(Grad ²)	l	m	n
0,0261	0,104870	0,001661	-0,994485	0,02	0,889893	-0,456079	0,009090
0,0435	0,278832	-0,959937	0,027800	4,46	0,456002	0,889929	0,009377
0,0618	0,954597	0,280210	0,101132	114,42	0,012366	0,004200	-0,999915

Tabelle 6. *Korrigierte molekular-kartesische Koordinaten*

	x''	y''	z''
C1	-0,34516	0,05111	-1,41872
C2	-0,10157	-1,29542	-0,71934
C3	-0,39750	-1,20011	0,77774
C4	-0,05192	-0,03583	-2,89492
O1	0,24791	-1,11471	-3,43866
O2	-0,15487	1,08652	-3,54841

Tabelle 7. *Molekulare Geometrie*

a) Bindungslängen (Å) (unkorrigierte Werte eingeklammert)			
C1–C2	1,537 (1,516)	C1–C4	1,508 (1,507)
C2–C3	1,529 (1,528)	C4–O1	1,245 (1,228)
C3–C1'	1,511 (1,490)	C4–O2	1,303 (1,287)
b) Bindungswinkel (Grad) (unkorrigierte Werte eingeklammert)			
C1–C2–C3	111,1 (111,6)	C1–C4–O1	121,6 (121,9)
C2–C3–C1'	111,6 (112,0)	C1–C4–O2	115,2 (115,7)
C3–C1'–C2'	113,3 (112,7)	O1–C4–O2	123,1 (122,3)
C2–C1–C4	111,4 (111,8)		
C3'–C1–C4	111,3 (111,8)		
c) Torsionswinkel (Grad) (unkorrigierte Werte eingeklammert)			
C1–C2–C3–C1'	– 52,5 (– 52,6)	C2–C1–C4–O1	5,0 (5,0)
C2–C3–C1'–C2'	+ 53,7 (53,2)	C2–C1–C4–O2	– 176,0 (– 176,0)
C3–C1'–C2'–C3'	– 53,5 (– 52,9)	C3'–C1–C4–O1	132,5 (132,4)
C3–C2–C1–C4	179,9	C3'–C1–C4–O2	– 48,5 (– 48,5)
C2'–C3'–C1–C4	179,9		

und ihre Verträglichkeit mit den Ergebnissen anderer physikalisch-chemischer Untersuchungen sind von WOHL [6] diskutiert worden.

Anhand der C–C-Bindungslängen im Ring zeigt sich, dass die angebrachten Korrekturen für die thermische Bewegung zu einem vernünftigeren Modell führen. Die unkorrigierten Bindungen C1–C2 und C3–C1' sind mit 1,516 bzw. 1,490 Å als kurz zu bewerten, wohingegen die Bindung C2–C3 mit 1,528 Å als normal erscheint. Die Korrektur bedeutet eine Vergrößerung des Abstandes von C2 und C3 von der Längsachse der Molekel, also eine Verlängerung der Bindungen C1–C2 und C3–C1', bei praktisch gleichbleibender Bindungslänge C2–C3. Für eine Bindung zwischen einem sp^3 - und einem sp^2 -hybridisierten C-Atom darf der beobachtete Wert von 1,508 Å (C1–C4) als normal gelten.

In den Carboxylgruppen sind Carbonyl- und Hydroxyl-Sauerstoff sowohl nach den C–O-Bindungslängen, 1,245 bzw. 1,303 Å, wie auch nach den C–C–O-Bindungswinkeln, 121,6 bzw. 115,2°, deutlich unterschieden. Das den Substituenten tragende Atom C1 liegt wie erwartet fast genau in der Ebene der Carboxylgruppe (Winkelsumme um C1 359,9°).

Im Gegensatz zur befriedigenden Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Lagen aller übrigen H-Atome (s. Fig. 2) besteht Ungewissheit über die Lage des H-Atoms der Carboxylgruppe. In der Differenz-Synthese wird zwar im entsprechenden Gebiet ein schwaches Elektronendichte-Maximum sichtbar – der höchste Dichtewert beträgt jedoch nur 0,22 $e/\text{Å}^3$ gegenüber 0,4–0,5 $e/\text{Å}^3$ für die anderen H-Atome. Zudem liegt das fragliche Maximum näher bei jenem O-Atom, das als Carbonyl-Sauerstoff angesprochen wird. Aus dem intermolekularen O...O-Abstand (2,644 Å) geht hervor, dass die Carboxylgruppen benachbarter Molekeln durch H-Brücken verknüpft sind. Das Brücken-H-Atom hat wahrscheinlich eine viel grössere Temperaturbewegung als die andern H-Atome, und es scheint, dass die Qualität der Daten für eine einwandfreie Lagebestimmung des ersteren nicht ausreicht.

Die durch H-Brücken über Inversionszentren verknüpften Paare von Carboxylgruppen sind nahezu planar angeordnet: die Abstände von C1 und C4 von der durch die vier Sauerstoff-Atome gelegten Ebene betragen 0,004 bzw. 0,035 Å.

8. *Konformation der Carboxylgruppe.* Für den Torsionswinkel C2-C1-C4=O1 wurde ein Wert von 5° gefunden; die C=O-Doppelbindung ist also *syn*-periplanar zur C_β-C_α-Bindung. Wie LEISEROWITZ & SCHMIDT kürzlich bemerkten [7], scheint dies ein allgemeines Merkmal der Form von gesättigten und ungesättigten Carbonsäure-Molekeln wie auch von Estern und Amiden zu sein. Tabelle 8 zeigt einige Resultate, die die allgemeine Anwendbarkeit der Regel, wenigstens für die gesättigten Säuren, belegen. Bei den ungesättigten Säuren scheinen Ausnahmen aufzutreten: während die Bindungen C_β-C_α-C=O in Acrylsäure [8], Crotonsäure [7] und Sorbinsäure [7] *syn*-periplanare Konformationen einnehmen, liegt in *α-trans*-Zimtsäure [7] und in Fumarsäure [9] die *anti*-periplanare Anordnung vor. LEISEROWITZ & SCHMIDT vermuten, dass die bevorzugte Konformation durch die Wechselwirkungen zwischen C_β und seinen H-Atomen einerseits und dem Hydroxyl- und Carbonyl-Sauerstoffatom andererseits bestimmt wird. Hauptsächlich wegen der Differenz zwischen den Winkeln C_α-C=O und C_α-C-OH (s. Tabelle 8) sind die Abstände C_β...O und H_β...O für die beobachtete *syn*-planare Konformation um 0,1-0,2 Å grösser als für die alternative *anti*-planare Konformation. Die grösseren Abstände liegen näher bei der

Tabelle 8. *Detail der molekularen Geometrie von Carbonsäuren*

Die Zahlenwerte wurden auf ganze Grade auf- oder abgerundet; die Genauigkeit ist indessen nicht für alle Analysen dieselbe

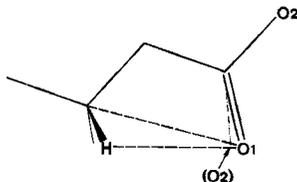
	Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)		Torsionswinkel (°)
	C=O	C-OH	C _α -C=O	C _α -C-OH	C _β -C _α -C=O
a) <i>α-β-gesättigte Säuren</i>					
Propionsäure [15]	1,23	1,32	124	114	12
Buttersäure [16]	1,22	1,35	124	113	0
Valeriansäure [17] ^{a)}	1,26	1,35	125	117	2
3-Indolessigsäure [18] ^{a)}	1,22	1,30	124	113	12
Bernsteinsäure [19]	1,24	1,31	124	113	0
Adipinsäure [20] ^{a)}	1,23	1,29	122	116	8
<i>α</i> -Pimelinsäure [21] ^{a)}	1,24	1,26	121	118	37
	1,20	1,34	126	114	2
Korksäure [22] ^{a)}	1,23	1,31	123	115	5
b) <i>α-β-ungesättigte Säuren</i>					Konformation C _β -C _α -C=O
Acrylsäure	1,26	1,28	122	116	<i>syn</i> -periplanar
<i>α-trans</i> -Zimtsäure [7]			119	115	<i>anti</i> -periplanar
Crotonsäure [7]			121	113	<i>syn</i> -periplanar
Fumarsäure [9]	b) 1,21	1,30	122	114	<i>anti</i> -periplanar
	1,22	1,29	119	115	
	c) 1,23	1,29	119	117	<i>anti</i> -periplanar
Sorbinsäure [7]			122	116	<i>syn</i> -periplanar

a) Molekulare Geometrie mit Zellkonstanten- und Koordinaten-Angaben der Publikation neu berechnet.

b) Molekel in allgemeiner Lage.

c) Zentrosymmetrische Molekel.

Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien der betreffenden Atome und daher ist, nach LEISEROWITZ & SCHMIDT, die *syn*-planare Anordnung bevorzugt.



Mit dieser Erklärung kann es indessen nicht sein Bewenden haben. Weder kann das sterische Argument der bevorzugten *syn*-planaren Anordnung $\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$ in Acetaldehyd und in Acetylhalogeniden [10] Rechnung tragen, noch vermag es einsichtig zu machen, warum Ausnahmen nur bei den ungesättigten Säuren auftreten. Ein zweiter Faktor, der von Bedeutung sein könnte, wird erkennbar, wenn man sich die Doppelbindung in zwei gebogene Einfachbindungen zerfallen vorstellt, die am C-Atom einen ungefähr tetraedrischen Winkel bilden. (Einige Vorteile der «bent bond»-Beschreibung von Doppel- und Dreifachbindungen sind kürzlich von PAULING hervorgehoben worden [11].) Ausgehend von dieser Vorstellung entsprechen *syn*-planare Anordnungen, wie $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{C}=\text{O}$ oder $\text{H}-\text{C}_\alpha-\text{C}=\text{O}$, im Fall gesättigter Carbonsäuren der energetisch günstigen gestaffelten Lage der Bindungen um $\text{C}_\alpha-\text{C}$. Falls die $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha$ -Bindung jedoch olefinisch ist, würde einer *syn*-planaren Anordnung von $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{C}=\text{O}$ die energetisch ungünstige ekliptische Lage der «bent bonds» entsprechen.



Diese zwei Faktoren – Wechselwirkungen zwischen nicht verbundenen Atomen und Bevorzugung von gestaffelter gegenüber ekliptischer Lage von Bindungen – sprechen also beide zugunsten der *syn*-planaren Konformation in gesättigten Säuren. Ist die $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha$ -Bindung olefinisch, begünstigt ein Faktor *syn*-planar, der andere *anti*-planar, so dass die Bevorzugung von *syn*-planar nicht so ausgeprägt sein wird.

Die *syn*-planare Konformation $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{C}=\text{O}$ tritt auch in *cis*-1-Aminomethyl-cyclohexan-4-carbonsäure-hydrobromid auf [12], wobei die Carboxylgruppe axiale Stellung einnimmt. Im Gegensatz dazu ist im entsprechenden Hydrochlorid die Konformation *anti*-planar [13]. Auch im *trans*-1-Aminomethyl-cyclohexan-4-carbonsäure-hydrobromid – beide Substituenten besetzen äquatoriale Stellungen – liegt eine Abweichung von *syn*-planarer Anordnung vor; der Torsionswinkel für $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{C}=\text{O}$ liegt bei 30° [13]. Es verdient Beachtung, dass Hydrochlorid und Hydrobromid von *cis*-1-Aminomethyl-cyclohexan-4-carbonsäure kein isomorphes Paar darstellen, sondern vollständig verschiedene Kristallstrukturen aufweisen. Der Unterschied in der Konformation der Carboxylgruppe geht mit einem Unterschied in der Packung einher. Im Hydrobromid, mit normaler *syn*-planarer Konformation der Bindungen $\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{C}=\text{O}$, sind zwei Molekeln in der üblichen Weise über ihre Carboxylgruppen zu zentrosymmetrischen Dimeren verknüpft. Im Hydrochlorid dagegen ist die Packung durch Wasser-

stoffbrücken des Typs $C=O \cdots H-N \leq$ und $C-OH \cdots Cl^-$ charakterisiert. Ähnliche Wasserstoffbrücken treten in der Kristallstruktur des Hydrobromids der *trans*-Verbindung auf. Es macht ganz den Anschein, als ob der Unterschied zwischen den Strukturen von Hydrochlorid und Hydrobromid der *cis*-Verbindung von der verschiedenen Stärke der $C-OH \cdots$ Halogenion-Wasserstoffbrücken herrühre. Im Hydrochlorid werden solche Wasserstoffbrücken auf Kosten einer ungünstigen Konformation der Carboxylgruppe eingegangen, während im Hydrobromid die normale Konformation auf Kosten der schwächeren $O-H \cdots Br^-$ -Wasserstoffbrücke energetisch begünstigt ist.

Bei den Kristallstruktur-Untersuchungen von Carbonsäuren mit aromatischem Rest weichen die Resultate für die Geometrie der Carboxylgruppe von den Werten in der aliphatischen Reihe ab. Falls nicht durch anderweitige Substitution verhindert, liegen Carboxylgruppe und aromatischer Rest ungefähr in derselben Ebene, $C=O$ - und $C-OH$ -Bindung sind jedoch in diesen Fällen weniger deutlich unterschieden (z. B. [3] [14]). Die Erklärung könnte darin liegen, dass die $C=O$ - und $C-OH$ -Bindungen der Carboxylgruppen hier ungeordnet sind und die beobachtete Struktur einem Mittel der beiden Formen entspricht, welche einander, im Gegensatz zu den Beispielen in Tabelle 8, hinsichtlich der weiter oben diskutierten $C_\beta \cdots O$ -, $H_\beta \cdots O$ -Abstände gleichwertig sind.

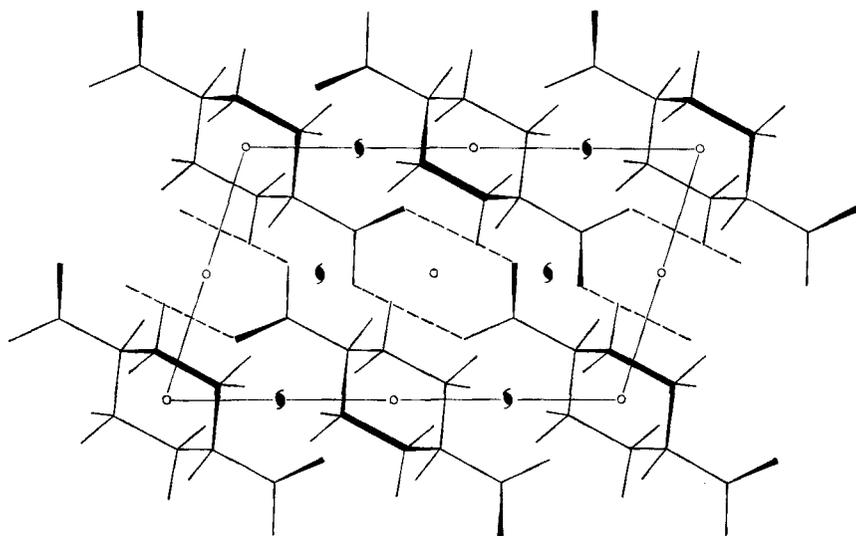


Fig. 4. Packung der Molekeln im Kristall, Projektion entlang der *c*-Achse

9. Packung. Die Packung der Molekeln im Kristall kommt in Figur 4 zur Darstellung. Die Verknüpfung der Carboxylgruppen über Wasserstoffbrücken führt zu endlosen Ketten, deren relative Anordnung einer Schraubenachse gehorcht. In dem Grade, wie man den Wasserstoffbrücken Bindungscharakter beimisst, wird man die ganze Kette als eine Molekel auffassen. Auf jeden Fall wird klar, dass eine Rotationschwingung nur um die Kettenachse auftreten kann, in welcher Weise die thermischen Bewegungen der Atome interpretiert wurden.

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

Crystals of 1,4-*trans*-cyclohexane-dicarboxylic acid are monoclinic, $a = 5.60 \text{ \AA}$, $b = 9.63 \text{ \AA}$, $c = 8.05 \text{ \AA}$, $\gamma = 107^\circ 14'$, space group $P2_1/b$ (first setting), with 2 centrosymmetric molecules in the unit cell. The structure has been solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares analysis of three-dimensional intensity data. The mean CCC-angle in the cyclohexane ring is found to be 112.0° . The conformation of the carboxylic group in various acids is discussed.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. D. DUNITZ & P. STRICKLER, *Helv.* **48**, 1450 (1965); **49**, 2502 (1966).
 - [2] M. DAVIS & O. HASSEL, *Acta chem. scand.* **17**, 1181 (1963).
 - [3] M. DOBLER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **48**, 1429 (1965).
 - [4] D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta crystallogr.* **9**, 754 (1956).
 - [5] D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta crystallogr.* **9**, 757 (1956).
 - [6] R. A. WOHL, *Chimia* **1964**, 219.
 - [7] L. LEISEROWITZ & G. M. J. SCHMIDT, *Acta crystallogr.* **18**, 1058 (1965).
 - [8] M. A. HIGGS & L. SASS, *Acta crystallogr.* **16**, 657 (1963).
 - [9] C. J. BROWN, *Acta crystallogr.* **21**, 1 (1966).
 - [10] D. J. MILLEN, in «Progress in Stereochemistry», Band III (herausgeg. von W. KLYNE & P. B. D. DE LA MARE), Butterworth, London 1962.
 - [11] L. PAULING, in «Theoretical Organic Chemistry», IUPAC KÉKULÉ Symposium, Butterworths, London 1959.
 - [12] P. GROTH & O. HASSEL, *Acta chem. scand.* **19**, 1709 (1965).
 - [13] S. KADOYA, F. HANAZAKI & Y. IITAKA, *Acta crystallogr.* **21**, 38 (1966).
 - [14] J. TROTTER, *Acta crystallogr.* **13**, 732 (1960); **14**, 101 (1961).
 - [15] F. J. STRIETER, D. H. TEMPLETON, R. F. SCHEUERMANN & R. L. SASS, *Acta crystallogr.* **15**, 1233 (1962).
 - [16] F. J. STRIETER & D. H. TEMPLETON, *Acta crystallogr.* **15**, 1240 (1962).
 - [17] R. F. SCHEUERMANN & R. L. SASS, *Acta crystallogr.* **15**, 1244 (1962).
 - [18] J. L. KARLE, K. BRITTS & P. GUM, *Acta crystallogr.* **17**, 496 (1964).
 - [19] J. S. BROADLEY & D. W. J. CRUICKSHANK, *Proc. Roy. Soc. A* **251**, 441 (1959).
 - [20] J. HOUSTY & M. HOSPITAL, *Acta crystallogr.* **18**, 693 (1965).
 - [21] M. I. KAY & L. KATZ, *Acta crystallogr.* **17**, 289 (1958).
 - [22] J. HOUSTY & M. HOSPITAL, *Acta crystallogr.* **17**, 1388 (1964).
-