

- [18] D. J. CRAM & F. A. ABD ELHAFEZ, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5828 (1952); D. J. CRAM & K. R. KOPECKY, *ibid.* **81**, 2748 (1959).
 [19] H. ZIMMER & J. ROTHE, *J. org. Chemistry* **24**, 28 (1959).
 [20] A. HASSNER & T. C. MEAD, *Tetrahedron* **20**, 2201 (1964); D. N. KEVILL, E. D. WEILER & N. H. CROMWELL, *J. org. Chemistry* **29**, 1276 (1964).
 [21] A. W. SCHRECKER & J. L. HARTWELL, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4896 (1954).
 [22] K. T. WANG, K. YAMASHITA & B. WEINSTEIN, *Phytochemistry* **6**, 131 (1967).

162. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen XII. Kristallstruktur der 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan- 8-carbonsäure

von J. D. Dunitz und H. Eser

(15. VI. 67)

Frühere Untersuchungen von 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid (zwei Kristallmodifikationen), [1], 1,6-*cis*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid-dihydrat [2], Aminocyclodecan-hydrochlorid-sesquihydrat [3] und 1,6-*trans*-Dibromcyclodecan [4] haben gezeigt, dass im wesentlichen die gleiche Ringkonformation (Fig. 1) in allen diesen Kristallen vorkommt.

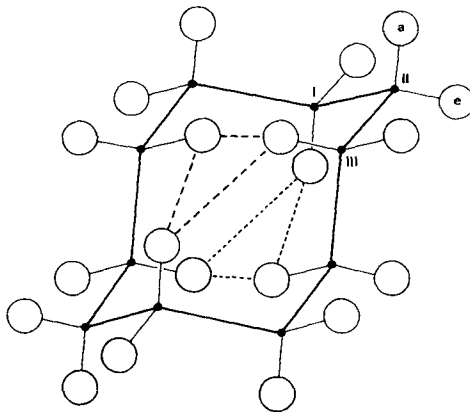


Fig. 1. Schematische Darstellung der gewöhnlichen Konformation des Cyclodecan-Rings

Die Umgebung des Cyclodecanringes in den verschiedenen Fällen ist ganz unterschiedlich, weshalb kaum anzunehmen ist, dass das Vorkommen der gleichen Konformation in diesen fünf Kristallen speziellen Kristallkräften zugeschrieben werden kann. Vielmehr scheint es wahrscheinlicher, dass diese Konformation einer Spannungsenergie entspricht, die niedriger ist als diejenige anderer Konformationen. Diese Interpretation wird durch Berechnungen gestützt, in denen auf Grund von semi-empirischen Potentialfunktionen die Spannungsenergie einer Konformation bezüglich Molekelparameter minimalisiert wird [5]. Es wurden bis anhin nur einige wenige

Konformationen in Betracht gezogen, doch hat unter diesen die Konformation von Fig. 1 die kleinste Spannungsenergie.

Bei der energetisch günstigsten Konformation wurde in allen Fällen eine ungefähre $2/m$ Symmetrie beobachtet. Bei dieser Symmetrie kann man drei Arten von Kohlenstoffatomen (Bezeichnung: I, II, III) und sechs Arten von Wasserstoffatomen unterscheiden. Von diesen sechs Wasserstoffarten können zwei als intra-annular, die anderen vier als extra-annular bezeichnet werden. Die Abstände der intra-annularen Wasserstoffatome untereinander sind ziemlich kurz (kürzeste H...H Abstände 1,85–2,0 Å). Es folgt, dass diese Wasserstoffatome nicht durch grössere Substituenten ersetzt werden können, ohne dass dabei die energetisch günstige Konformation des Ringes wesentlich geändert wird, entweder durch drastische Verzerrung, oder durch Wechsel zu einer vollkommen verschiedenen Ringkonformation. Das heisst, dass gewisse Anordnungen von Substituenten mit einer Zunahme der Spannungsenergie verbunden sein müssen. Zum Beispiel ist bei geminaler Disubstitution die energetisch günstige Konformation nur möglich, wenn die Atome von Typ II substituiert sind, also für 1,1,3,3-, 1,1,4,4- und 1,1,6,6-Tetrasubstituierte Derivate, jedoch nicht für 1,1,2,2- oder 1,1,5,5-Tetrasubstituierte Derivate. Man darf also erwarten, dass 1,1,2,2- und 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan sehr verzerrte Versionen der normalen, wenn nicht vollkommen andere Konformationen aufweisen.

Die Herstellung von 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan-Derivaten durch SVOBODA, YUDIN & SICHER [6] bietet die Möglichkeit, diese Erwartungen unter experimentellen Beweis zu stellen. In dieser Arbeit berichten wir über die Resultate einer Kristallstrukturanalyse von 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan-8-carbonsäure. Die Kristalle wurden uns freundlicherweise von Dr. SICHER zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm wärmstens danken.

Kristalldaten. 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan-8-carbonsäure, $C_{15}H_{28}O_2$, Molekulargewicht 240,2. Monoklin, $a = 9,22$ Å, $b = 14,81$ Å, $c = 11,58$ Å, $\beta = 111^\circ 0'$; $V = 1476$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1,08$. Raumgruppe $P 2_1/c$. Absorptionskoeffizient für $MoK\alpha$ -Strahlung: $\mu = 0,6$ cm⁻¹. Weisse rauteuförmige Kristalle.

Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf 30°-Präzessionsaufnahmen berechnet (CuK α -Strahlung, $\lambda = 1,542$ Å). Die Genauigkeit beträgt unter Einschluss apparativer Fehlerquellen etwa 0,15%.

Intensitätsmessungen. Die Intensitätsmessungen erfolgten auf dem «Linear-Diffractometer» der Firma HILGER & WATTS. Es wurden die Schichten $h0l$ bis $h14l$ mit $MoK\alpha$ -Strahlung ausgemessen bis ca. $\sin \theta/\lambda = 0,5$. Der verwendete Kristall hatte Abmessungen von ca. $0,15 \times 0,1 \times 0,5$ mm. Wegen der geringen Absorption wurde auf Absorptionskorrekturen verzichtet.

Zur Bestimmung der Strukturaktoren auf ungefährem absolutem Masstab wurde mit allen 2300 unabhängigen Reflexen innerhalb des Bereiches bis $\sin \theta/\lambda = 0,52$ eine WILSON-Statistik [7] berechnet. Daraus wurde auch der mittlere Temperaturfaktor $B = 4,5$ Å² geschätzt.

Strukturanalyse und -verfeinerung. Die Abwesenheit eines Schweratoms in der Molekel führte uns zur Anwendung direkter Methoden. Das für die Vorzeichenbestimmung angewandte Verfahren wurde bereits früher besprochen [8]. Von den 191 grössten E -Werten ($E \geq 1,5$) konnten 168 Vorzeichen bestimmt werden. Die ungefähren Lagen der 17 C- und O-Atome konnten in der entsprechenden E -FOURIER-Synthese eindeutig erkannt werden. Der Ablauf der nachfolgenden Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate ist aus Tab. 1 ersichtlich. Für diese Rechnungen wurden zwei verschiedene Programme verwendet, wobei die Runden 1–8 mit dem einen¹⁾ und die letzten drei Runden mit dem andern²⁾ durchgeführt wurden. In den letzten drei Runden wurde die Anpassung des Gewichtssystems an die Daten verbessert und die Anzahl der in die Rechnung einbezogenen Reflexe leicht erhöht. Für die Auswahl der Reflexe galten folgende Kriterien: Alle

Reflexe mit gemessener Intensität grösser als ihre dreifache Standardabweichung wurden verwendet, während alle mit gemessener Intensität kleiner als ihre doppelte Standardabweichung ausgeschlossen wurden. Die übrigen Reflexe wurden einbezogen, sofern F_c grösser war als F_0 . Die Wasserstofflagen wurden mit den berechneten³⁾ Lagen (die in den meisten Fällen gut mit den in einer Differenz-FOURIER-Synthese beobachteten Lagen übereinstimmten) in der Strukturfaktorrechnung eingeschlossen, wobei als Temperaturparameter der isotrope B -Wert desjenigen Kohlenstoffatoms verwendet wurde, an das das Wasserstoffatom gebunden ist. Der Carboxyl-Wasserstoff, dessen Lage unbestimmt blieb, wurde nicht berücksichtigt.

Tabelle 1. *Ablauf der dreidimensionalen Verfeinerung*

Verwendete Abkürzungen: *SF*: Strukturfaktorrechnung; *TF*: Temperaturfaktor;
 ω : Gewichtsfaktor $[\omega(F_0 - F_c)^2]$.

Rechnung	R (%)	Anzahl Reflexe	Bemerkungen
Anfang	28,8	723	Isotrope <i>TF</i> , <i>SF</i> ohne Einschluss der H-Beiträge, Koordinaten aus <i>E</i> -FOURIER-Synthese
1. Runde	19,3		
2. Runde	17,0		
3. Runde	16,6		
4. Runde	16,6		
Differenz-FOURIER-Synthese, Berechnung der Wasserstofflagen			
5. Runde	9,4	723	Anisotrope <i>TF</i> , <i>SF</i> unter Einschluss der Beiträge von 27 Wasserstoffatomen
6. Runde	8,3		
7. Runde	8,1		
8. Runde	8,0		
9. Runde	9,6	882	Anisotrope <i>TF</i> , <i>SF</i> mit H-Beiträgen, Gewichtssystem geändert
Elimination von 43 Reflexen, die offensichtlich mit Messfehlern behaftet waren. Neue Berechnung der Wasserstofflagen			
10. Runde	8,9	831	Anisotrope <i>TF</i> , <i>SF</i> mit H-Beiträgen
11. Runde	8,7	830	Gewichtssystem: $F_0 \leq 14,6$ $\omega = 0,262 (F_0)^{1/2}$ $14,6 < F_0 \leq 27,4$ $\omega = 1$ $F_0 > 27,4$ $\omega = 751 (F_0)^{-2}$

Resultate. Die am Schluss der Verfeinerung erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt und gehen aus Figur 2 und 4 hervor.

Diskussion. In erster Näherung kann man die verschiedenen möglichen Konformationen eines Ringes durch einfaches Betrachten der Torsionswinkel beschreiben, da die Form des Gerüsts durch kleine Änderungen von Bindungslängen und Winkel relativ wenig verändert wird. Im weiteren erlaubt das Bild der Torsionswinkel all-

1) Vollmatrix «Least Squares» Programm: P. K. GANTZEL, R. A. SPARKS, K. N. TRUEBLOOD, A. C. A. Computer Program Nr. 317 (abgeändert für den Gebrauch auf der CDC 1604 des Rechenzentrums der ETH von E. F. MEYER).

2) Vollmatrix «Least Squares» Programm UCLALS 4: P. K. GANTZEL, R. A. SPARKS, K. N. TRUEBLOOD (modifiziert von H. C. MEZ und M. DOBLER).

3) Berechnung der Wasserstoffkoordinaten unter folgenden Annahmen: Abstand C-H 1,0 Å; Winkel H-C-H 104° für Ringatome, 109,5° für Methylgruppen.

fällige Symmetrieelemente und angenäherte Symmetrieverhältnisse zu erkennen. Auch ermöglicht es auf einfache Weise zu überblicken, ob ein gegebener Ring in kleinerem oder grösserem Masse einem anderen Ring ähnlich sei.

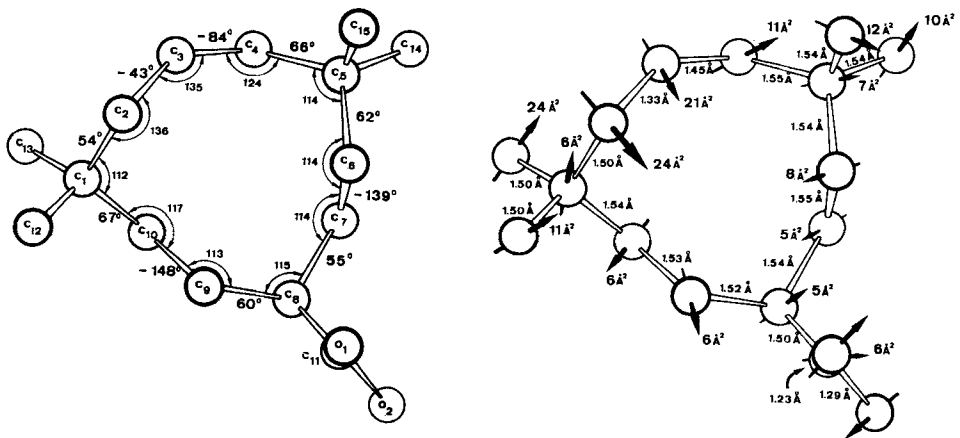


Fig. 2. Im Kristall beobachtete Konformation der 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan-8-carbonsäure

Links: Bindungs- und Torsionswinkel

Rechts: Bindungslängen und B -Werte für je die grösste Hauptachse der Temperaturfaktor-Ellipsoide. Die Pfeile stellen die Richtungen dieser Hauptachsen dar.

Tabelle 2. Koordinaten am Schluss der Verfeinerung

	x	y	z		x	y	z
C(1)	-0,1886	-0,2810	0,3582	C(10)	-0,0931	-0,3306	0,2926
C(2)	-0,1022	-0,2014	0,4308	C(11)	0,3191	-0,4343	0,3991
C(3)	-0,0341	-0,1287	0,4066	C(12)	-0,2198	-0,3411	0,4512
C(4)	0,0658	-0,1113	0,3363	C(13)	-0,3389	-0,2504	0,2634
C(5)	0,2438	-0,1254	0,3878	C(14)	0,3047	-0,0862	0,2911
C(6)	0,2933	-0,2246	0,4139	C(15)	0,3141	-0,0735	0,5103
C(7)	0,2391	-0,2859	0,2982	O(1)	0,3672	-0,4313	0,5126
C(8)	0,1818	-0,3797	0,3205	O(2)	0,3884	-0,4828	0,3414
C(9)	0,0541	-0,3789	0,3744				

Die Torsionswinkel-Sequenz in der energetisch günstigen Konformation des Cyclodecanrings ist in Fig. 3 (A) wiedergegeben. Die in 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan-8-carbonsäure beobachtete Sequenz kann auf zwei Arten, B und C (Fig. 3), zu A in Beziehung gebracht werden, die beide ungefähr denselben Grad an Ähnlichkeit mit A aufweisen. Die beobachtete Konformation könnte also als eine ziemlich verzerrte Version der energetisch günstigen Konformation angesehen werden, wobei zwei beinahe äquivalente Varianten möglich sind. Jedes der beiden gem-substituierten Kohlenstoffatome kann als Atom vom Typ II angesehen werden, wobei dann aber die Umgebung des anderen gem-substituierten Kohlenstoffatoms wesentlich von derjenigen eines Atoms vom Typ I abweicht. Die Abweichungen sind aber in der Tat so

Tabelle 3. *Anisotrope Temperaturfaktoren*

$T = \exp - (b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)$
 mit den Grössen (B_1, B_2, B_3) der Hauptachsen der entsprechenden Ellipsoiden (in Å²)

	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}	B_1	B_2	B_3
C(1)	0,0165	0,0061	0,0106	0,0022	0,0095	-0,0013	4,2	4,9	6,0
C(2)	0,0546	0,0099	0,0370	-0,0125	0,0683	-0,0176	4,6	8,3	23,7
C(3)	0,0396	0,0123	0,0337	-0,0139	0,0486	-0,0200	5,8	7,8	21,2
C(4)	0,0255	0,0062	0,0215	0,0061	0,0218	0,0046	4,6	7,0	10,6
C(5)	0,0224	0,0061	0,0109	0,0006	0,0150	0,0012	4,3	5,4	6,8
C(6)	0,0188	0,0039	0,0107	0,0056	0,0032	0,0023	2,5	5,1	7,5
C(7)	0,0156	0,0051	0,0089	0,0018	0,0079	-0,0012	3,8	4,3	5,3
C(8)	0,0141	0,0042	0,0098	0,0049	0,0083	0,0012	2,7	4,6	5,2
C(9)	0,0138	0,0062	0,0109	0,0010	0,0109	-0,0013	3,6	5,0	5,7
C(10)	0,0141	0,0061	0,0112	0,0004	0,0104	-0,0026	3,8	4,6	6,1
C(11)	0,0169	0,0054	0,0100	0,0025	0,0109	0,0027	3,8	4,5	5,8
C(12)	0,0306	0,0120	0,0156	0,0007	0,0166	0,0053	4,4	9,4	11,4
C(13)	0,0277	0,0225	0,0160	0,0320	0,0196	0,0243	4,0	6,6	24,2
C(14)	0,0281	0,0068	0,0177	0,0034	0,0208	0,0052	5,1	7,1	9,6
C(15)	0,0354	0,0065	0,0181	-0,0074	0,0136	-0,0052	4,6	9,2	11,5
O(1)	0,0275	0,0100	0,0111	0,0162	0,0148	0,0024	*	*	*
O(2)	0,0262	0,0091	0,0141	0,0133	0,0148	-0,0038	*	*	*

* = nicht berechnet

Tabelle 4. *Berechnete Wasserstoffkoordinaten*

Annahmen: Abstand C-H 1,0 Å; Winkel H-C-H 104° für Ringatome, 109,5° für Methylgruppen

	x	y	z		x	y	z
H(2)	-0,0110	-0,2327	0,5111	H(10)	-0,1697	-0,3792	0,2263
H(2)	-0,1832	-0,1724	0,4711	H(10)	-0,0622	-0,2821	0,2324
H(3)	0,0414	-0,1052	0,5023	H(12)	-0,2828	-0,3072	0,4944
H(3)	-0,1232	-0,0784	0,3771	H(12)	-0,2780	-0,3935	0,4011
H(4)	0,0437	-0,0401	0,3049	H(12)	-0,1201	-0,3605	0,5130
H(4)	0,0166	-0,1502	0,2505	H(13)	-0,4008	-0,2173	0,3074
H(6)	0,2514	-0,2522	0,4852	H(13)	-0,3960	-0,3036	0,2141
H(6)	0,4214	-0,2290	0,4591	H(13)	-0,3169	-0,2106	0,2014
H(7)	0,3318	-0,2921	0,2605	H(14)	0,2562	-0,1213	0,2101
H(7)	0,1449	-0,2504	0,2239	H(14)	0,4238	-0,0958	0,3245
H(8)	0,1421	-0,4173	0,2326	H(14)	0,2708	-0,0196	0,2720
H(9)	0,0975	-0,3483	0,4676	H(15)	0,4352	-0,0824	0,5416
H(9)	0,0263	-0,4490	0,3925	H(15)	0,2823	-0,0062	0,4891
				H(15)	0,2753	-0,0989	0,5720

extrem, dass es sinnvoll scheint, die beobachtete Konformation als Beispiel einer neuen Konformation anzusehen, in der in grober Näherung durch die Atome 3 und 8 eine zweizählige Drehachse verläuft.

Sobald man diese qualitativen Betrachtungen verlässt und die quantitativen Aspekte der beobachteten molekularen Geometrie näher betrachtet, stösst man auf einige ernsthafte Schwierigkeiten, die zu Zweifel an der Korrektheit der Strukturanalyse führen könnten. Während das längere Ringsegment zwischen den Methyl-

Tabelle 5. *Molekulare Geometrie*

1. Bindungslängen		2. Bindungswinkel		3. Torsionswinkel	
C(1)–C(2)	1,501 Å	C(1)–C(2)–C(3)	135,8°	C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	– 42,6°
C(2)–C(3)	1,326 Å	C(2)–C(3)–C(4)	134,9°	C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	– 83,5°
C(3)–C(4)	1,454 Å	C(3)–C(4)–C(5)	123,9°	C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	66,5°
C(4)–C(5)	1,546 Å	C(4)–C(5)–C(6)	113,9°	C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	62,1°
C(5)–C(6)	1,536 Å	C(5)–C(6)–C(7)	114,2°	C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	– 139,4°
C(6)–C(7)	1,546 Å	C(6)–C(7)–C(8)	114,1°	C(6)–C(7)–C(8)–C(9)	54,7°
C(7)–C(8)	1,541 Å	C(7)–C(8)–C(9)	115,1°	C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	60,2°
C(8)–C(9)	1,517 Å	C(8)–C(9)–C(10)	113,4°	C(8)–C(9)–C(10)–C(1)	– 147,8°
C(9)–C(10)	1,526 Å	C(9)–C(10)–C(1)	117,1°	C(9)–C(10)–C(1)–C(2)	67,0°
C(10)–C(1)	1,540 Å	C(10)–C(1)–C(2)	111,6°	C(10)–C(1)–C(2)–C(3)	54,3°
C(1)–C(12)	1,502 Å	C(10)–C(1)–C(13)	109,0°	C(13)–C(1)–C(10)–C(9)	– 171,5°
C(1)–C(13)	1,496 Å	C(10)–C(1)–C(12)	111,2°	C(12)–C(1)–C(10)–C(9)	– 50,2°
C(5)–C(14)	1,535 Å	C(2)–C(1)–C(13)	109,8°	C(12)–C(1)–C(2)–C(3)	175,0°
C(5)–C(15)	1,537 Å	C(2)–C(1)–C(12)	105,3°	C(13)–C(1)–C(2)–C(3)	– 66,7°
C(8)–C(11)	1,503 Å	C(12)–C(1)–C(13)	110,0°	C(14)–C(5)–C(4)–C(3)	– 171,9°
C(11)–O(1)	1,228 Å	C(4)–C(5)–C(14)	106,4°	C(15)–C(5)–C(4)–C(3)	– 53,4°
C(11)–O(2)	1,294 Å	C(4)–C(5)–C(15)	109,1°	C(14)–C(5)–C(6)–C(7)	– 57,3°
		C(6)–C(5)–C(14)	110,2°	C(15)–C(5)–C(6)–C(7)	– 177,0°
		C(6)–C(5)–C(15)	107,4°	C(6)–C(7)–C(8)–C(11)	– 71,1°
		C(14)–C(5)–C(15)	109,9°	C(10)–C(9)–C(8)–C(11)	– 175,4°
		C(8)–C(11)–O(1)	122,1°	O(1)–C(11)–C(8)–C(7)	87,2°
		C(8)–C(11)–O(2)	116,7°	O(2)–C(11)–C(8)–C(7)	– 90,4°
		O(1)–C(11)–O(2)	121,2°	O(1)–C(11)–C(8)–C(9)	– 40,7°
				O(2)–C(11)–C(8)–C(9)	141,6°

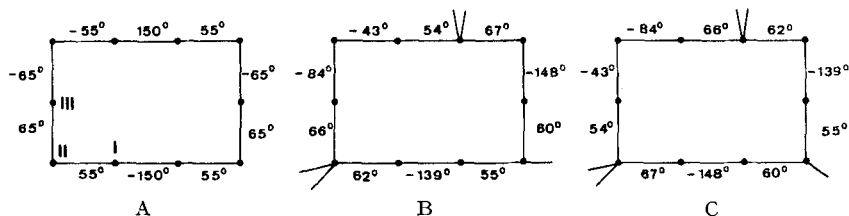


Fig. 3. *Torsionswinkel-Sequenzen in der energetisch günstigen Konformation des Cyclodecan-Rings (A) und in 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan-8-carbonsäure (B bzw. C)*

gruppen ziemlich normale Bindungslängen und Winkel aufweist, finden sich im kürzeren Segment extrem unnormale Parameter. Zum Beispiel die Abstände C(2)–C(3) und C(3)–C(4) (1,33 Å und 1,45 Å), die Winkel an C(2), C(3), C(4) (136°, 135°, 124°) weichen so stark von normalen Werten ab, dass sie in hohem Masse unwahrscheinlich scheinen.

Auch die Merkmale der Temperaturfaktoren sind äusserst überraschend. Diejenigen der Atome im längeren Ringsegment sind beinahe isotrop, die *B*-Werte der Hauptachsen der Temperaturfaktor-Ellipsoide bewegen sich zwischen 3 und 8 Å², Werte, die auch in Kristallen von anderen Derivaten von mittleren Ringen gefunden werden. Demgegenüber haben die Ringatome C(2) und C(3), sowie die Methylgruppe (C13), extrem anisotrope Temperaturfaktoren mit *B*-Werten in der Grössenordnung 20 Å² für die grösste Hauptachse des Temperaturfaktor-Ellipsoids.

Das Vorkommen eines groben Fehlers in der Analyse darf in Anbetracht der Verfeinerung bis zu einem R -Wert von 8,6% ausgeschlossen werden. Man muss deshalb zum Schluss kommen, dass entweder einige Atome eine Temperaturbewegung mit sehr grosser Amplitude ausführen, oder dass ein Teil der Struktur ungeordnet ist. Das wäre der Fall, wenn zum Beispiel mehr als *eine* Konformation des Ringes vorläge, oder wenn dieselbe Konformation in zwei leicht verschiedenen Lagen oder Orientierungen in der Kristallstruktur möglich wäre. In der folgenden Arbeit werden Gründe dargelegt, dass die Struktur als ungeordnete Überlagerung von zwei verschiedenen Konformationen aufgefasst werden kann, die sich in der Lage der Atome C(1), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10) gleichen, die aber in den übrigen Atomen wesentlich verschieden sind.

Die Molekeln sind durch die Carboxylgruppen mit Wasserstoffbrücken über Inversionszentren paarweise verbunden (Fig. 4). Der Torsionswinkel C(9)–C(8)–C(11)–O (1, keto) misst 40° , so dass die Carbonylgruppe merklich aus dem üblichen *syn*-planaren Verhältnis zur C_α – C_β -Bindung des Ringes verdreht ist. Die resultierende Anordnung ist fast identisch mit der in Kristallen von *meso*- α, α' -Dimethylglutarsäure beobachteten [9], mit einem Torsionswinkel C–C–C–OH nahe 90° in beiden Fällen.

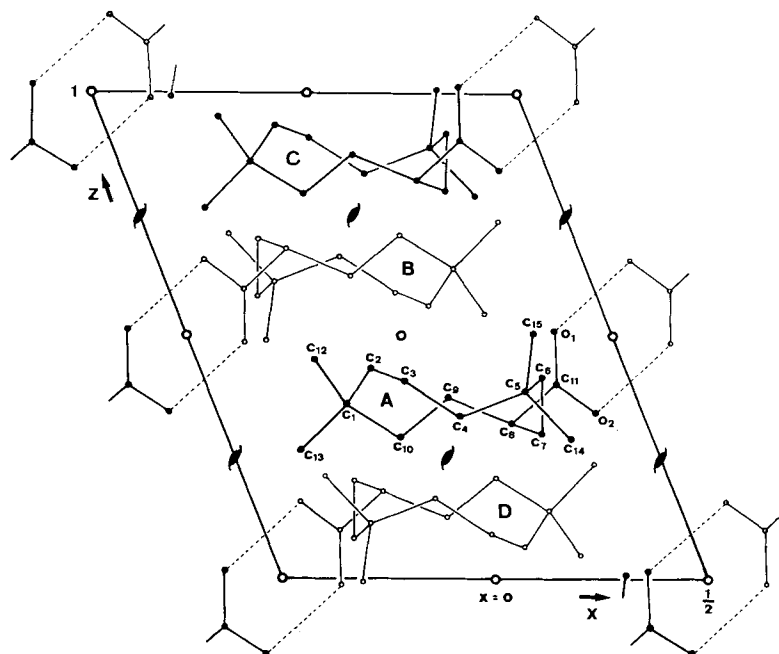


Fig. 4. 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecane-8-carbonsäure. Packung der Molekeln im Kristall in der *b*-Projektion

Die Molekeln A, B, C, D sind in den Lagen: A: x, y, z ; B: $-x, -y, 1-z$; C: $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$;
D: $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

SUMMARY

Crystals of 1,1,5,5-tetramethylcyclodecane-8-carboxylic acid are monoclinic, $a = 9.22 \text{ \AA}$, $b = 14.81 \text{ \AA}$, $c = 11.58 \text{ \AA}$, $\beta = 111^\circ 0'$, space group $P2_1/c$ with 4 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 conformation of the ring differs from the previously observed cyclodecane conformation, but the detailed results are abnormal in a number of ways (extremely short C-C bond lengths, wide C-C-C bond angles, large temperature factors). The possibility is discussed that the crystal structure is disordered.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] EFFI HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **43**, 760 (1960); **44**, 2028 (1961); **49**, 1821 (1966).
 [2] J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Helv.* **44**, 2033 (1961).
 [3] M. H. MLADECK & W. NOWACKI, *Helv.* **47**, 1280 (1964).
 [4] J. D. DUNITZ & H. P. WEBER, *Helv.* **47**, 951 (1964).
 [5] J. B. HENDRICKSON, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4854 (1964); K. WIBERG, *ibid.* **87**, 1070 (1965); M. BIXON & S. LIFSON, *Tetrahedron* **23**, 769 (1966).
 [6] M. SVOBODA, A. T. YUDIN & J. SICHER, *Coll. czechoslov. chem. Commun.*, im Druck.
 [7] A. J. C. WILSON, *Nature* **150**, 152 (1942).
 [8] M. DOBLER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **48**, 1429 (1965).
 [9] P. GANIS, C. PEDONE & P. A. TEMUSSI, *Rend. Accad. naz. Lincei* **36**, 510 (1964).

163. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen XIII. Zwei neue Konformationen des Cyclodecanringes¹⁾

von J. D. Dunitz²⁾, H. Eser²⁾, M. Bixon³⁾ und S. Lifson³⁾

(15. VI. 67)

In Teil XII dieser Reihe [2] wurden die Ergebnisse einer RÖNTGEN-Analyse von Kristallen der 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan-8-carbonsäure (Herstellung siehe [3]) beschrieben. Es wurde gezeigt, dass – wie aus stereochemischen Gründen erwartet – die Molekel nicht die normale Konformation anderer Cyclodecanderivate [4] [5] [6] [7] aufweist. Die Atomlagen, die aus der Vollmatrix-«Least-squares»-Verfeinerung der 3dimensionalen Intensitätsdaten resultieren, entsprechen jedoch nicht einem stereochemisch annehmbaren Modell. Obwohl die beobachteten Bindungslängen und -winkel im längeren Ringsegment zwischen den beiden geminal substituierten Atomen innerhalb der Fehlergrenzen mehr oder weniger normal sind, erscheinen diese Grössen im kürzeren Ringsegment sehr ungewöhnlich. Darüber hinaus sind die thermischen Bewegungen der Atome des kürzeren Segments und zum Teil der Methyl-Kohlen-

¹⁾ Vorläufige Mitteilung: siehe [1].

²⁾ Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich.

³⁾ Department of Chemical Physics, WEIZMANN Institute of Science, Rehovoth, Israel.