

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.

stoffatome gross und stark anisotrop, woraus man schliessen kann, dass die aus den mittleren Atomlagen berechneten Bindungslängen und -winkel fehlerhaft sein könnten. Es ist zum Beispiel bekannt, dass Abstände zwischen mittleren Lagen von Atomen, die sich stark bewegen, nicht als interatomare Abstände interpretiert werden dürfen [8]. Im allgemeinen erscheinen für Rotations- oder Torsionsbewegungen von Atomgruppen die Bindungslängen kürzer, die Bindungswinkel grösser, als sie in Wirklichkeit sind. Um Korrekturen anzubringen, muss die Korrelation zwischen den Atombewegungen bekannt sein oder wenigstens eine vernünftige diesbezügliche Annahme gemacht werden. Da der 10gliedrige Ring Torsionsfreiheitsgrade besitzt, die bei Raumtemperatur aktiv sein können, sind die entsprechenden Verteilungen, die die interne Molekelbewegung beschreiben, ziemlich komplex und in keinem Fall bekannt. Weiterhin können die hohen Werte der Anisotropieparameter der Temperaturbewegungen nicht allein auf der thermischen Bewegung beruhen, sondern sind möglicherweise zum Teil, oder sogar hauptsächlich, statistischer Unordnung in gewissen Bereichen des Kristalls zuzuschreiben. Auf Grund dieser Überlegungen waren wir sicher, dass beachtliche Unterschiede zwischen den «beobachteten» und tatsächlichen Molekelparametern auftreten können.

Trotzdem scheint es berechtigt, die «beobachtete» Konformation als eine Art Verzerrung der tatsächlich im Kristall auftretenden Konformation (oder Konformationen) zu betrachten. Entsprechend dem Muster der in Fig. 1 wiedergegebenen Torsionswinkel weist die «beobachtete» Konformation näherungsweise eine zweizählige Drehachse auf, die durch die Atome 3 und 8 läuft. Schon diese Beobachtung stellt ein wichtiges Ergebnis dar, da keine der Konformationen, die für die früheren Spannungsminimierungsrechnungen [9] [10] [11] herangezogen wurden, diesen allgemeinen Charakter zeigt. Bei Benutzung der «beobachteten» Konformation als Ausgangspunkt für eine Rechnung, die die innere Energie des Rings in Abhängigkeit von den molekularen Parametern minimisiert, können wir einen vernünftigeren Satz von Molekelparametern erwarten, der allerdings immer noch einer Konformation gleichen allgemeinen Charakters entspricht. Da einige der «beobachteten» Bindungslängen offensichtlich unrichtig sind, ist es wünschenswert, dass das Rechenschema neben der übli-

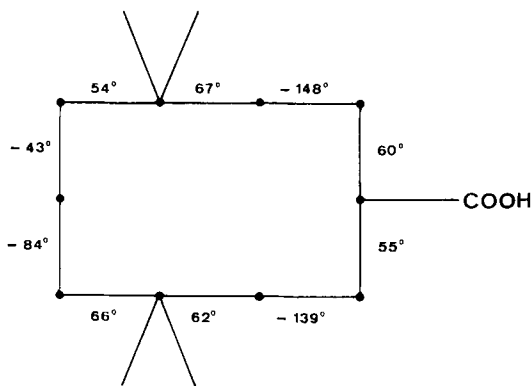


Fig. 1. Sequenz der beobachteten Torsionswinkel in der 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan-8-carbonsäure-Molekel

Die Lage der ungefähren zweizähligen Drehachse ist ersichtlich

chen Berücksichtigung der BAEYER-Spannung (Abweichung von Bindungswinkeln von Standardwerten), PITZER-Spannung (Abweichen von Torsionswinkeln von Standardwerten) und der Wechselwirkung zwischen nichtgebundenen Atomen Energieänderungen zulässt, die mit Dehnungen oder Verkürzungen von Bindungslängen von einem Standardwert verknüpft sind. Ein Schema dieser Art ist kürzlich beschrieben und zur Berechnung der minimal gespannten Konformationen mittlerer Ringe verwendet worden [11]. Die berechneten Spannungsenergien stimmen gut mit den thermochemischen Werten überein. Dies gilt in gleichem Masse für die zugehörigen Molekelparameter, verglichen mit den Ergebnissen der RÖNTGEN-Analyse. Wir waren also zur Verwendung dieses Rechenschemas ermutigt beim Versuch, einen vernünftigen Satz von internen Parametern aus den experimentellen Ergebnissen abzuleiten.

Beschreibung des Rechenprozesses zur Minimierung der Spannungsenergie. Da eine Diskussion des Rechenschemas sowie eine Begründung für die Wahl der verschiedenen Potentialfunktionen anderswo [11] im Detail erörtert ist, geben wir hier darüber lediglich eine kurze Zusammenfassung.

Die gesamte Spannungsenergie des Cycloalkanrings wird als Funktion der internen Parameter – interatomare Abstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel – ausgedrückt. Die Abstände zwischen Wasserstoffatomen werden unter der Annahme geschätzt, dass jede $-\text{CH}_2$ -Gruppe lokale $mm2-(C_{2v})$ -Symmetrie besitzt, wobei der HCH-Winkel durch die Beziehung

$$\text{gegeben ist.} \quad 109,47^\circ - \widehat{\text{HCH}} = 0,3 (\widehat{\text{CCC}} - 112,7^\circ)$$

Als Potentialfunktionen werden benutzt:

Bindungsdehnung oder -verkürzung:

$$E(b) = 300 (b - 1,533)^2 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1},$$

wobei b die Bindungslänge in Å bedeutet.

Änderung des Bindungswinkels (BAEYER-Spannung):

$$E(\vartheta) = 90 (\pi/180)^2 (\vartheta - 112,7)^2 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = 0,027 (\vartheta - 112,7)^2 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1},$$

wobei ϑ den CCC-Winkel in Grad darstellt.

Dieser Ausdruck wird über alle CCC-Winkel summiert, trägt aber auch der gleichzeitigen Änderung der HCC- und HCH-Winkel sowie aller verknüpften Kreuzterme Rechnung. Die zugehörige Kraftkonstante ist also grösser als die für die Änderung des CCC-Winkels allein, wie sie aus der Normalkoordinatenanalyse von SNYDER & SCHACHTSCHNEIDER [12] resultiert, und auch grösser als die von HENDRICKSON benutzte [9].

Torsions-(PITZER-)Spannung:

$$E(\phi) = 1,7 (1 + \cos 3\phi) \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1},$$

wobei ϕ der CCCC-Torsionswinkel in Grad ist und definitionsgemäss $\phi = 0$ für die synplanare Partialkonformation.

Wechselwirkungen zwischen nichtgebundenen H-Atomen:

$$E(r) = 10^4 \exp(-4,60 r) - 49,2 r^{-6} \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1},$$

wobei r den Abstand in Å zwischen zwei nichtgebundenen Wasserstoffatomen darstellt. Diese Funktion stammt von HENDRICKSON [9]. Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen der gleichen oder zweier benachbarter $-\text{CH}_2$ -Gruppen werden nicht gezählt, da man annehmen kann, dass sie schon in den Funktionen für die Bindungswinkel- und Torsionswinkel-Spannung berücksichtigt sind.

Eine Versuchskonformation eines Cycloalkans $(\text{CH}_2)_n$ wird durch $3n - 6$ unabhängige Parameter charakterisiert, die man als $n - 1$ Bindungslängen, $n - 2$ Bindungswinkel und $n - 3$ Torsionswinkel wählt. Die verbleibenden abhängigen Parameter (1 Bindungslänge, 2 Bindungswinkel,

3 Torsionswinkel, H... H-Abstände) werden ermittelt und die gesamte Spannungsenergie unter Heranziehung der oben beschriebenen Potentialfunktionen berechnet. Der Energiegradient wird durch Differenzieren des Ausdrucks für die Spannungsenergie nach den $3n-6$ unabhängigen Variablen x_i ermittelt, die dann in der negativen Richtung des Energiegradienten («steepest descent») um die kleinen Beträge Δx_i geändert werden; es resultiert ein neuer Satz von Parametern, der eine Konformation niedrigerer Energie beschreibt. Dieser Rechenzyklus wird dann so lange wiederholt, bis die Energie nicht weiter sinkt. Anschliessend wird die Auswahl der abhängigen und unabhängigen Parameter geändert und der gleiche Rechenzyklus wiederholt, bis das Minimum erreicht ist.

Berechnungen am Cyclodecanring. Die Anwendung des obigen Schemas auf die normale Konformation des Cyclodecanrings mit annähernder $2/m(C_{2h})$ -Symmetrie des Kohlenstoffskeletts führte [11] bei der Spannungsminimierung zu dem Satz von Parametern der Fig. 2 A. Zum Vergleich gibt Fig. 2 B die Parameter wieder, die wir für die experimentell besten halten. Sie wurden durch Mittelung der Ergebnisse der RÖNTGEN-Analysen von vier verschiedenen Kristallen – triklinen und monoklines 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid (gleiches Kohlenstoffskelett bei verschiedenen Stellungen der Substituenten) [4], 1,6-*cis*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid [5] und Cyclodecylamin-hydrochlorid-sesquihydrat [7] – erhalten. Die berech-

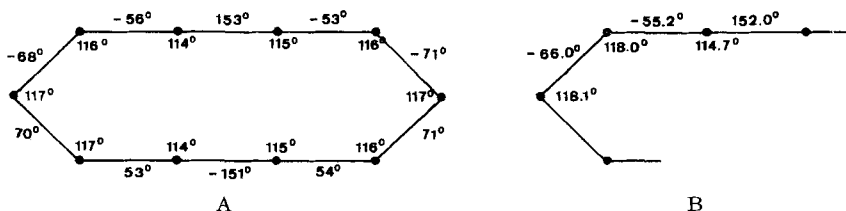


Fig. 2. Bindungs- und Torsionswinkel in der stabilen Konformation des Cyclodecanrings
Links (A): Berechnete Werte; Rechts (B): Aus Beobachtungen gemittelte Werte

nete Spannungsenergie der Konformation in Fig. 2 A beträgt $11,9 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (bezogen auf die Sesselform von Cyclohexan) und stimmt mit der experimentellen Spannungsenthalpie von $12,8 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ [13] befriedigend überein, wenn man bedenkt, dass der experimentelle Wert die vibratorischen, rotatorischen und translatorischen Enthalpiebeiträge enthält, die in der Rechnung vernachlässigt sind. Die Übereinstimmung in den internen Parametern ist sehr gut, besonders wenn man beachtet, dass an den experimentellen Werten keine Korrekturen infolge der thermischen Bewegung angebracht sind. Die Ergebnisse der vier einzelnen experimentellen Strukturbestimmungen wurden entsprechend einer exakten Ringsymmetrie $2/m(C_{2h})$ gemittelt; die individuellen Sätze der experimentellen Parameter weichen jedoch alle etwas von dieser Symmetrie ab. In zwei Fällen hat der 10gliedrige Ring ein kristallographisches Symmetriezentrum, bei den beiden andern Fällen bedingt die Kristallstruktur keine Ringsymmetrie. Die individuell gemessenen Parameter weichen von den gemittelten Werten in den Bindungslängen bis zu $0,045 \text{ \AA}$ ab, in den Bindungswinkeln bis zu $3,5^\circ$ und in den Torsionswinkeln bis zu 6° ; diese Diskrepanzen sind zum Teil den Auswirkungen experimenteller Fehler und auch der Verzerrung des Rings infolge der Substitution an einer oder mehreren Stellungen zuzuschreiben. Die geringe Abweichung der berechneten Ringparameter von der genauen $2/m$ -Symmetrie ist ebenfalls bemerkenswert. Sie kann zu einem gewissen Grad durch die geringe Empfindlichkeit

der Energie gegenüber kleinen Änderungen der Parameter in der Nähe des Energieminimums verursacht sein; es besteht jedoch ebenfalls die Möglichkeit, dass der unsubstituierte Cyclodecanring nicht genau die Symmetrie $2/m$ besitzt, sondern ihr nur sehr nahe kommt. Dies wäre zum Beispiel der Fall, wenn die Konformation mit exakter $2/m$ -Symmetrie durch ungünstige Wechselwirkungen zwischen nichtgebundenen H-Atomen charakterisiert wäre, die durch geringe Abweichungen von der $2/m$ -Symmetrie verringert werden könnten. In diesem Fall müsste auch die Annahme streng lokaler $mm2$ -Symmetrie der $-CH_2$ -Gruppen fallengelassen werden. Die Rechnung zeigt, dass tatsächlich die Wechselwirkungen zwischen nichtgebundenen H-Atomen für etwa ein Drittel der gesamten Spannungsenergie verantwortlich zu machen sind, so dass solchen Überlegungen einige Bedeutung zukommen kann.

Wie auch immer, im ganzen ist die Übereinstimmung so befriedigend, dass wir sowohl den internen Parametern als auch der Spannungsenergie, wie sie die Rechnung liefert, ein beachtliches Mass an Vertrauen schenken können.

Berechnungen, die auf den «beobachteten» Parametern beruhen. Der Satz interner Parameter (Tabelle 1), der auf den beobachteten Atomlagen beruht, wie sie die RÖNTGEN-Analyse der 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan-8-carbonsäure [2] liefert, wurde als Ausgangspunkt einer Serie von Spannungs-Minimierungsrechnungen benutzt. Die berechnete Spannungsenergie der Ausgangskonformation lag im Bereich von 80–90 kcal · Mol⁻¹, hauptsächlich infolge der abnormen Bindungslängen und Bindungswinkel⁴⁾; sie sank jedoch im Verlauf von 10 Iterationen, anfangs schnell und dann langsamer, auf einen Wert von 14,0 kcal · Mol⁻¹ (bezogen auf Cyclohexan), der 2,1 kcal · Mol⁻¹ über der für die normale Cyclodecan-Konformation berechneten Spannungsenergie liegt. Die zugehörigen Ringparameter sind in Tabelle 1 unter der Überschrift «Konformation A» aufgeführt. Offensichtlich hat diese Konformation den gleichen allgemeinen Charakter wie die «beobachtete» Konformation mit einer näherungsweise zweizähligen Drehachse durch die Atome 3 und 8. Die Bindungslän-

Tabelle 1. Interne Parameter d , θ , ϕ , für das beobachtete und die beiden berechneten Konformationen A und B

Atom-Nr.	Beobachtet			Konformation A			Konformation B		
n	$d(n, n+1)$	$\theta(n)$	$\phi(n, n+1)$	$d(n, n+1)$	$\theta(n)$	$\phi(n, n+1)$	$d(n, n+1)$	$\theta(n)$	$\phi(n, n+1)$
1	1,500 Å	111,6°	+ 54,3°	1,549 Å	113,8°	+ 82,4°	1,546 Å	112,7°	- 43,9°
2	1,326 Å	135,8°	- 42,6°	1,542 Å	117,5°	- 73,9°	1,541 Å	114,4°	+ 103,7°
3	1,454 Å	134,9°	- 83,5°	1,549 Å	116,6°	- 68,1°	1,541 Å	115,0°	- 153,8°
4	1,546 Å	123,9°	+ 66,5°	1,550 Å	116,6°	+ 79,8°	1,553 Å	115,5°	+ 50,2°
5	1,536 Å	113,9°	+ 62,1°	1,540 Å	117,6°	+ 57,7°	1,549 Å	115,4°	+ 63,4°
6	1,546 Å	114,2°	- 139,4°	1,536 Å	114,1°	- 138,6°	1,538 Å	113,3°	- 134,9°
7	1,541 Å	114,1°	+ 54,7°	1,546 Å	113,6°	+ 53,9°	1,540 Å	114,5°	+ 62,0°
8	1,517 Å	115,1°	+ 60,2°	1,536 Å	115,1°	+ 55,6°	1,540 Å	112,6°	+ 53,4°
9	1,526 Å	113,4°	- 147,8°	1,532 Å	113,7°	- 141,6°	1,538 Å	115,2°	- 159,7°
10	1,540 Å	117,1°	+ 67,0°	1,535 Å	113,6°	+ 59,6°	1,543 Å	111,3°	+ 101,0°

⁴⁾ Dieser berechneten Grösse kommt wenig Bedeutung zu, da bei solch extremen Verzerrungen die Annahme einer harmonischen Potentialfunktion für die Bindungsverkürzung bzw. Bindungswinkeländerung nicht gültig ist.

gen und -winkel sind jedoch in der berechneten Konformation A wesentlich vernünftiger.

Den grossen anisotropen thermischen Bewegungen der Atome 2, 3 und 4 in der kristallinen Substanz könnte Rechnung getragen werden, wenn die Energie-Inkrementen, die mit den Bewegungen dieser Atome aus ihrer Gleichgewichtslage verbunden sind, klein wären. Dementsprechend wurden die mit diesen Atomen verknüpften Parameter einigen Änderungen unterworfen. Unter Beibehaltung der anderen unabhängigen Parameter wurde einer der Torsionswinkel geändert und die entsprechenden Änderungen in den abhängigen Parametern verfolgt. Im Verlauf dieser Berechnungen wurde eine mögliche neue Konformation erkannt, die als Ausgangspunkt einer neuen Serie von Spannungs-Minimisierungsrechnungen benutzt wurde. So wurde ein weiteres Minimum in dem $(3n - 6)$ -dimensionalen Parameterraum gefunden. Die entsprechenden Ringparameter sind in Tab. 1 unter der Überschrift «Konformation B» zusammengestellt; die zugehörige Spannungsenergie beträgt $15,0 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (bezogen auf Cyclohexan), liegt also etwa $1,0 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ höher als die der Konformation A und $3,1 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ höher als die der stabilen Konformation⁵⁾.

Im Gegensatz zur Konformation A, die annähernd eine zweizählige Achse durch die Atome 3 und 8 aufweist, zeigt die Konformation B eine annähernde zweizählige Achse durch die Mitten der Bindungen 1–2 und 6–7 und gehört also zu einer ganz verschiedenen Klasse von Konformationen. Die beiden Konformationen A und B sind in Fig. 3 gezeigt und müssen als alternative Möglichkeiten in Betracht gezogen werden, wenn die normale Cyclodecan-Konformation durch Einführung von Substituenten in ungünstigen Stellungen energetisch benachteiligt wird.

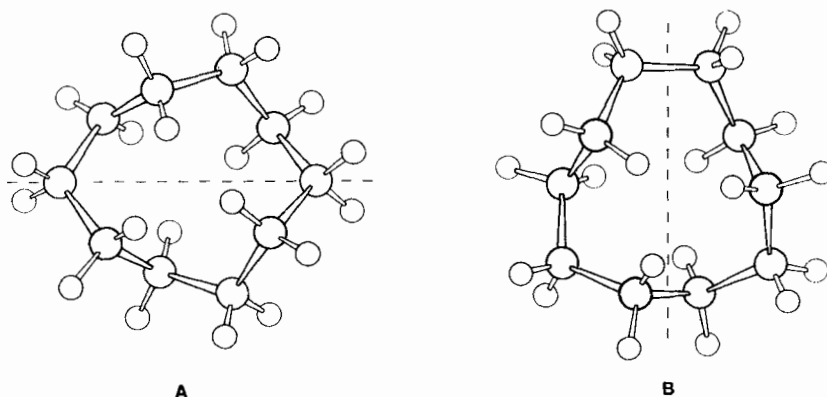


Fig. 3. Die zwei neuen Konformationen des Cyclodecanrings mit den verschiedenen Stellungen der zweizähligen Drehachsen

Nach den Rechnungen liegt die Spannungsenergie der Konformation A $2,1 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$, diejenige der Konformation B $3,1 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ höher als die Spannungsenergie der stabilen Konformation

⁵⁾ Die berechneten Spannungsenergie-Inkrementen von $2,1 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ für Konformation A und $3,1 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ für Konformation B stimmen sehr gut überein mit der beobachteten Differenz ($2,3 \pm 0,3 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$) in den Verbrennungsenthalpien von 1,1,4,4- und 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan [1].

Das Auftreten der Konformationen A und B im Kristall. Obwohl die beiden Konformationen A und B ganz verschieden erscheinen, stimmen die Torsionswinkel um die Bindungen 5-6, 6-7, 7-8, 8-9 und 9-10 in beiden Konformationen ungefähr überein. Das heisst, dass die relativen Lagen der Atome 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 1 in beiden Konformationen ähnlich sind; die Unterschiede betreffen hauptsächlich die Lagen der Atome 2 und 3 (Fig. 4). Gerade diese beiden Atome haben die grössten und am stärksten anisotropen Temperaturfaktoren von allen Atomen im Ring. Wir müssen deshalb die Möglichkeit untersuchen, ob der Kristall ein statistisches Gemisch der Konformationen A und B enthält, wobei die Atome 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 1 zusammen mit den Carboxylgruppen in beiden Konformationen mehr oder weniger die gleichen Stellungen einnehmen, während die Atome 2, 3 sowie möglicherweise die Methylsubstituenten in beiden Konformationen verschiedene Lagen besetzen.

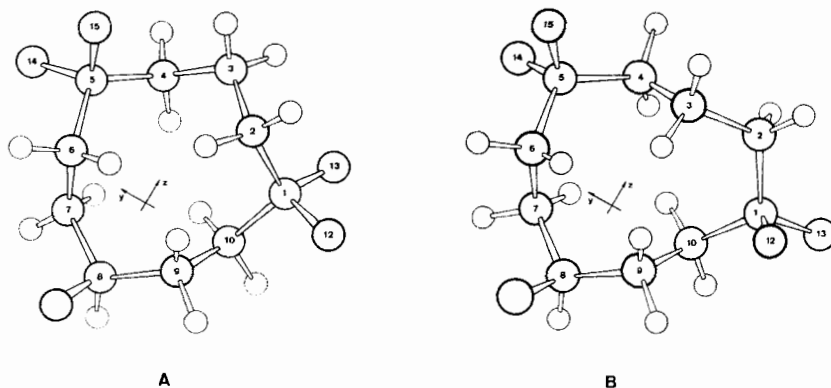


Fig. 4. Die zwei neuen Konformationen des Cyclodecanrings, wie sie in der 1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan-8-carbonsäure auftreten

Die Achsenkreuze sind auf die Koordinaten von Tabelle 3 bezogen

Da die Bindungslängen und -winkel für beide Konformationen in erster Näherung gleich sind, ändern sich beim Übergang von einer zur andern Konformation nur die Torsionswinkel in starkem Ausmass. Aus der Tabelle 2 geht klar hervor, dass die «beobachteten» Torsionswinkel in guter Übereinstimmung ein gewogenes Mittel der entsprechenden Torsionswinkel der Konformationen A und B darstellen, mit A und B ungefähr im Verhältnis 4:1. Betrachtet man dieses 4:1-Verhältnis als Gleichgewicht, entspricht dies einer Energiedifferenz von etwa $850 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ zwischen A und B, wobei die Übereinstimmung mit der berechneten Spannungsenergiedifferenz von $1 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ kaum besser zu erwarten ist.

Tabelle 2. Gegenüberstellung von ϕ_{obs} mit $\phi_C = \phi_A + 0,192 (\phi_B - \phi_A)$

Atom-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ϕ_{obs}	+54	-43	-84	+67	+62	-139	+55	+60	-148	+67
ϕ_C	+58	-39	-85	+74	+59	-138	+56	+55	-145	+68

Am überzeugendsten wird die Annahme, der Kristall enthalte eine Mischung der Konformationen A und B, durch die Analyse der «beobachteten» Atomlagen und

Temperaturfaktoren unter Zugrundelegung einer gemittelten Struktur gestützt. Um eine solche Analyse durchzuführen, benötigen wir die Atomlagen von A und B und der «beobachteten» Konformation in einem gemeinsamen Koordinatensystem, das unter optimaler Gesamtübereinstimmung zu wählen ist. In Tab. 3 sind die Koordinaten für die Ring- und Substituenten-Atome bezüglich kartesischer Koordinatenachsen gegeben, die den Hauptachsen der Atomsätze 5, 6, 7, 8, 9, 10, 1 für jeden Fall

Tabelle 3. *Kartesische Koordinaten^{a)}* (Å)

Atom Nr.	Beobachtet			Modell A			Modell B			B'		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X'	Y'	Z'
1	0,08	-2,32	1,45	0,11	-2,16	1,49	0,09	-2,51	1,31	0,09	-2,35	1,37
2	0,60	-1,24	2,35	0,83	-1,02	2,23	0,14	-1,69	2,62	0,14	-1,48	2,65
3	0,11	-0,11	2,85	-0,04	-0,07	3,08	0,67	-0,25	2,40	0,67	-0,07	2,38
4	-0,69	0,99	2,33	-0,89	0,96	2,31	-0,42	0,84	2,41	-0,42	1,04	2,36
5	-0,10	2,18	1,54	-0,12	2,09	1,55	-0,05	2,11	1,62	-0,05	2,26	1,53
6	0,49	1,80	0,17	0,50	1,73	0,18	0,45	1,88	0,17	0,45	1,98	0,08
7	-0,54	1,21	-0,82	-0,52	1,21	-0,85	-0,58	1,22	-0,79	-0,58	1,30	-0,83
8	-0,01	0,02	-1,64	0,00	0,02	-1,67	0,02	0,09	-1,64	0,02	0,14	-1,65
9	0,55	-1,13	-0,83	0,52	-1,17	-0,85	0,56	-1,11	-0,82	0,56	-1,03	-0,08
10	-0,46	-1,76	0,12	-0,50	-1,73	0,15	-0,49	-1,68	0,15	-0,49	-1,57	0,19
12	1,25	-3,23	1,21	1,13	-3,27	1,21	1,51	-2,95	0,95	1,51	-2,81	1,02
13	-1,02	-3,07	2,14	-1,01	-2,69	2,39	-0,80	-3,73	1,53	-0,80	-3,57	1,63
14	-1,25	3,19	1,36	-1,10	3,24	1,32	-1,30	3,00	1,54	-0,30	3,14	1,41
15	1,03	2,82	2,36	1,02	2,55	2,46	1,06	2,84	2,38	1,06	3,00	2,27

a) Diese kartesischen Koordinaten für das beobachtete und die zwei berechneten Modelle A und B beziehen sich je auf ein Hauptachsensystem bezüglich der Atome 1, 5, 6, 7, 8, 9, 10 jeder Molekel (Fig. 4 und 5). Für die Modelle A und B wurden die Lagen der Atome 12, 13, 14, 15 abgeschätzt. Für das Modell B sind auch die Koordinaten (X' Y' Z') nach einer Rotation um die X-Achse und gleichzeitiger Ursprungsverschiebung angegeben (Fig. 6).

Die kartesischen Koordinaten der Modelle A und B stimmen nicht genau mit den internen Parametern (Tab. 1) überein; die Abweichungen sind jedoch so gering, dass sie für die angestellten geometrischen Betrachtungen unwichtig sind.

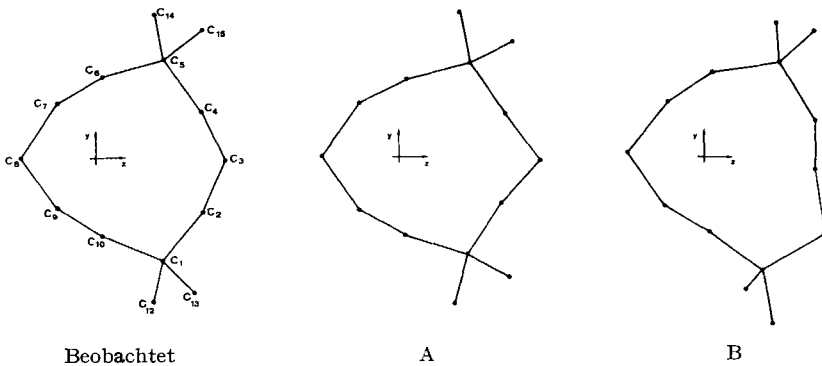


Fig. 5. *Gegenüberstellung der beobachteten mit den zwei berechneten Konformationen in Projektion entlang X*

Die Achsenkreuze sind auf die Koordinaten von Tabelle 3 bezogen

entsprechen. Die Lagen der Methylsubstituenten 12, 13, 14, 15 für die beiden Konformationen A und B wurden unter der Annahme berechnet, dass jedes Substituentenpaar bezüglich der CCC-Ebene symmetrisch gelegen ist und in der den CCC-Winkel halbierenden Ebene liegt (angenommene Bindungslängen und -winkel: $C-CH_3$, 1,53 Å; CH_3-C-CH_3 , 110°). Für die Carboxylgruppe am C(8) sind solche Annahmen wegen der sterischen Verschiedenheit zwischen Carboxylkohlenstoff, C(11), und dem Methinwasserstoff vermutlich nicht korrekt. Aus diesem Grund wird das Atom C(11) bei den folgenden Überlegungen nicht berücksichtigt. Fig. 5 zeigt die «beobachteten» und die berechneten Konformationen A und B, projiziert entlang der X-Achse.

Besteht die Struktur aus einer Mischung der Konformationen A und B, wäre zu erwarten, dass sich die «beobachteten» Atomlagen in guter Näherung als gewogenes Mittel der entsprechenden Atomlagen in A und B darstellen lassen, vorausgesetzt, dass die korrekten gegenseitigen Orientierungen und Ursprünge der jeweiligen Koordinatensysteme auffindbar sind. Die Koordinatensysteme von Fig. 5 und Tab. 3 dürften eine gute erste Näherung darstellen; es besteht jedoch kein Grund anzunehmen, sie seien optimal. Optimale Übereinstimmung könnte prinzipiell analytisch erreicht werden unter Einschluss von 13 Parametern mit Hilfe je einer Rotation sowie einer Ursprungsverschiebung der beiden Koordinatensysteme A und B und eines Gewichtsfaktors; die Normalgleichungen sind jedoch nicht linear. Als Alternative zu diesem ziemlich komplizierten Verfahren haben wir versucht, das Problem graphisch zu lösen und haben dabei recht zufriedenstellende Ergebnisse erhalten.

Fig. 6 zeigt eine Überlagerung der 3 Konformationen, mit der «beobachteten» und der A-Konformation im gleichen Koordinatensystem wie in Tab. 3 angegeben, sowie der Konformation B, geringfügig gedreht und verschoben, wie angedeutet. In dieser Überlagerung liegen die «beobachteten» Lagen sehr schön zwischen den Atomen der

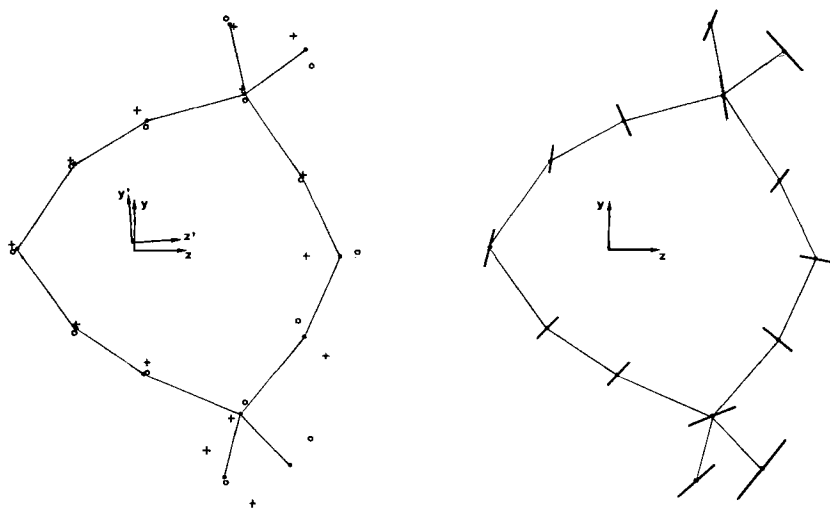


Fig. 6. Links: Überlagerung der beobachteten Konformation (Punkte, ausgezogen) und der berechneten Konformationen A (Kreise) und B (Kreuze).

(Die Konformation B wurde aus dem Koordinatensystem von Fig. 5 leicht gedreht und verschoben)
Rechts: Beobachtete Beträge und Richtungen der grössten Komponenten B_{33} entlang X projiziert

Konformationen A und B, etwas näher bei den Atomen der Konformation A. Die Überlagerung trägt jedoch nicht nur den «beobachteten» Lagen Rechnung, sondern auch den «beobachteten» Temperaturfaktoren. In Fig. 6 rechts sind in der YZ-Projektion für alle Ringatome und die Methylsubstituenten die Vektoren eingetragen, die den Richtungen grösster thermischer Bewegung entsprechen. Bei den meisten Atomen, insbesondere bei C(2), C(3), C(13), wo die beiden Konformationen A und B am stärksten voneinander abweichen, ist die thermische Bewegung am grössten in Richtung des Vektors, der die zugehörigen Atome in A und B verbindet. Die qualitative Übereinstimmung ist so gut, dass wir uns ermutigen liessen, die beobachteten thermischen Bewegungen semi-quantitativ zu berechnen.

In Tab. 4 sind die Richtungen und Beträge der Vektoren V_{AB} , die korrespondierende Atome der beiden Konformationen A und B verbinden, zusammengestellt und mit den Richtungen und Beträgen des grössten Eigenvektors B_{33} der Ellipsoide der thermischen Bewegung der «beobachteten» Struktur verglichen. Die letzteren Grössen wurden aus den b_{ij} -Werten ermittelt, wie sie aus der «least-squares»-Verfeinerung resultieren; sie beziehen sich auf das molekulare Koordinatensystem der Tab. 3 und der Figuren 5 und 6. Die Richtungen der Vektoren V_{AB} sind nur dann gut bestimmt, wenn V_{AB} gross ist; analog sind die Richtungen von B_{33} nur dann wohl definiert, wenn das Ellipsoid der thermischen Bewegung mit den Achsen B_{11} , B_{22} , B_{33} merklich prolat ist ($B_{33} - B_{22} \gg B_{22} - B_{11}$). Dies ist besonders für die Atome 2, 3 und 13 der Fall, und hier stimmen die Richtungen von V_{AB} und B_{33} innerhalb 20° überein. Die allgemeine Übereinstimmung ist gut, mit Ausnahme der Atome C(9), C(10), C(12) und C(14). Für C(12) und C(14) hätten wir in Anbetracht der ziemlich grossen V_{AB} -Vektoren eine bessere Übereinstimmung erwarten können; die entsprechenden Ellipsoide der thermischen Bewegung sind jedoch eher oblat als prolat, so dass die Richtungen von B_{33} für diese Atome nicht gut definiert sind. Wenn man bedenkt, dass sich die Grössen und Richtungen der Ellipsoide der thermischen Bewegung von Atom zu Atom in offensichtlich unregelmässiger Weise ändern und dass zu einer

Tabelle 4. Gegenüberstellung der Vektoren V_{AB} mit den Beträgen und Richtungen von B_{33} , der grössten Komponenten der Temperaturfaktor-Ellipsoide

Atom-Nr.	Vektor AB			V_{AB}	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{33}			$\theta(AB, B_{33})$
	l	m	n					l	m	n	
1	-0,09	-0,84	-0,53	0,23 Å	4,2 Å ²	4,9 Å ²	6,0 Å ²	0,48	-0,81	-0,34	25°
2	-0,74	-0,49	0,45	0,93	4,6	8,3	23,7	-0,87	-0,32	0,38	13°
3	0,71	0,00	-0,70	1,00	5,8	7,8	21,2	0,89	0,07	-0,44	20°
4	0,98	0,17	0,10	0,48	4,6	7,0	10,6	0,84	0,42	0,33	22°
5	0,38	0,92	-0,11	0,19	4,3	5,4	6,8	0,50	0,85	-0,17	8°
6	-0,18	0,91	-0,37	0,27	2,5	5,1	7,5	-0,44	0,83	-0,35	15°
7	-0,54	0,82	0,18	0,11	3,8	4,3	5,3	-0,37	0,91	0,16	13°
8	0,17	0,98	0,17	0,12	2,7	4,6	5,2	0,13	0,96	0,23	0°
9	0,26	0,91	0,33	0,15	3,6	5,0	5,7	-0,67	0,48	0,57	63°
10	0,06	0,97	0,24	0,16	3,8	4,6	6,1	-0,80	0,40	0,45	63°
12	0,61	0,74	-0,30	0,63	4,4	9,4	11,4	0,29	0,64	0,71	64°
13	0,18	-0,74	-0,64	1,18	4,0	6,6	24,2	-0,07	-0,79	-0,61	16°
14	-0,83	-0,42	0,37	0,24	5,1	7,1	9,6	-0,70	-0,66	-0,27	41°
15	0,08	0,92	-0,39	0,49	4,6	9,2	11,5	-0,01	0,74	-0,68	19°

vollständigen Erklärung auch die translatorischen und rotatorischen Bewegungen der Molekel als Ganzes heranzuziehen wären, erscheint die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und dem Modell ziemlich eindrucksvoll. Die Übereinstimmung könnte sicherlich verbessert werden durch eine bessere Anpassung der Koordinatensysteme der Konformationen A und B; diese zusätzliche Arbeit liesse sich jedoch kaum rechtfertigen.

Die B_{33} -Komponenten der Ellipsoide der thermischen Bewegung lassen sich ebenfalls semi-quantitativ berechnen. Wenn die hohen Werte der anisotropen Temperaturfaktoren tatsächlich statischer Unordnung zuzuschreiben sind, stellt die Tensorkomponente B_{33} ein Mass für die Länge des Vektors V_{AB} dar. Da $V \sim 2 \langle U^2 \rangle^{1/2}$ angenommen werden kann, sollte gelten: $B_{33} \sim 2 \pi^2 V_{AB}^2$. In Fig. 7 sind für die Ring- und Methylsubstituenten-Atome die Werte $B_{33}/2 \pi^2$ gegen V_{AB}^2 aufgetragen. Die Korrelation ist ausgezeichnet. Offenbar rührt also die Änderung der B_{33} -Werte weniger von der thermischen Bewegung als von der Unordnung her, die ihre Ursache in der Mischung der Konformationen A und B im Kristall hat.

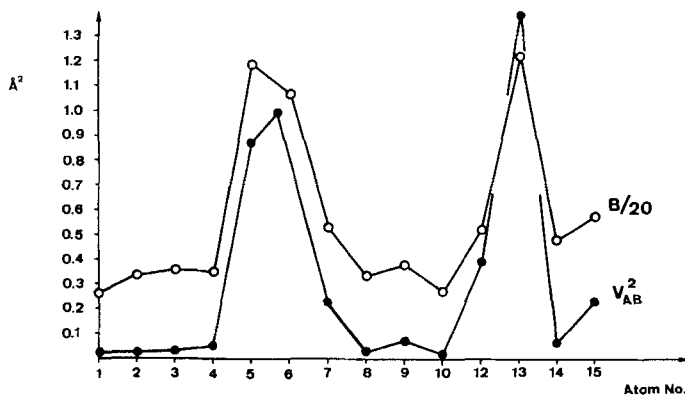


Fig. 7. Graphische Gegenüberstellung der Beträge der Vektoren V_{AB} und B_{33} für die verschiedenen Atome

Schlussfolgerungen. Es wurde gezeigt, dass die Kombination der Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse mit semi-empirischen Rechnungen zur Minimierung von Spannungsenergien wichtige Ergebnisse liefern kann, die mit keiner der beiden Methoden allein erreichbar gewesen wären. Ohne die Spannungsenergieberechnungen wäre die Interpretation der offensichtlich anomalen Bindungsabstände und -winkel in der «beobachteten» Struktur und der ungewöhnlich grossen und anisotropen Temperaturfaktoren einiger Atome ein Rätsel geblieben. Ohne das rohe Konformationsmodell, das die Kristallstrukturanalyse lieferte, hätte die Entdeckung der zwei neuen, relativ stabilen Konformationen des Cyclodecanringes ein sehr aufwendiges Suchen im 24dimensionalen Parameterraum erfordert. Die Kombination beider Verfahren hat nicht nur zur Entdeckung dieser beiden neuen Konformationen geführt, sondern auch zu einer befriedigenden Erklärung der augenscheinlichen Anomalien der Kristallstrukturanalyse.

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

SUMMARY

The results of the X-ray analysis of 1,1,5,5-tetramethylcyclodecane-8-carboxylic acid do not correspond to a reasonable molecular structure. When used as a starting-point for a strain-energy minimization calculation based on semi-empirical potential functions, they lead to two new conformations for the cyclodecane ring. It is shown that the X-ray results can be explained by assuming that the crystal consists of a random mixture of these two conformations.

Organisch-Chemisches Laboratorium,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich
Department of Chemical Physics,
WEIZMANN Institute of Science,
Rehovoth, Israel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. BIXON, H. DECKER, J. D. DUNITZ, H. ESER, S. LIFSON, C. MOSSELMAN, J. SICHER & M. SVOBODA, *Chem. Commun.* 1967, 360.
- [2] J. D. DUNITZ & H. ESER, *Helv.* 50, 1565 (1967).
- [3] M. SVOBODA, A. T. YUDIN & J. SICHER, *Coll. czechoslov. chem. Commun.*, im Druck.
- [4] E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* 43, 760 (1960); 44, 2027 (1961); 49, 1821 (1966).
- [5] J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Helv.* 44, 2033 (1961).
- [6] J. D. DUNITZ & H. P. WEBER, *Helv.* 47, 951 (1964).
- [7] M. H. MLADECK & W. NOWACKI, *Helv.* 47, 1280 (1964).
- [8] W. R. BUSING & H. A. LEVY, *Acta crystallogr.* 17, 142 (1964).
- [9] J. B. HENDRICKSON, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 4854 (1964).
- [10] K. B. WIBERG, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1070 (1965).
- [11] M. BIXON & S. LIFSON, *Tetrahedron* 23, 769 (1967).
- [12] R. G. SNYDER & J. H. SCHACHTSCHNEIDER, *Spectrochim. Acta* 21, 169 (1965).
- [13] J. COOPS, H. VAN KAMP, W. A. LAMBREGETS, J. VISSER & H. DECKER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 79, 1226 (1960).

164. Über Alkaloide aus *Laurelia novae-zelandiae* A. CUNN.

5. Mitteilung über natürliche und synthetische Isochinolinderivate¹⁾

von **Karl Bernauer**

(16. VI. 67)

Aus *Laurelia novae-zelandiae* A. CUNN. (Pukatea tree) sind früher die Alkaloide Pukatein (I) [2] [3], Laurelin (VI) [2] [3] und Laurepukin (III) [3] [4] isoliert worden. Im Zusammenhang mit der Entdeckung der Proaporphine [5] [6] schien diese Pflanze erneut von Interesse.

Nachstehend wird über die Auftrennung eines von der Firma E. F. STEINMETZ, Amsterdam, gelieferten «Pukatea»-Extraktes berichtet. Neben (–)-Pukatein (I) konnten aus dem Material noch folgende Alkaloide rein gewonnen werden:

¹⁾ 4. Mitteilung: [1].