

**250. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen.**  
**XIV. Struktur des Silbernitrat-*trans*-Cyclodecen-Addukts**  
 von **Paolo Ganis<sup>1)</sup>** und **J. D. Dunitz**

(2. IX. 67)

In Fortsetzung unserer Arbeiten über die Strukturen der mittleren Ringverbindungen haben wir nun die Strukturen der Cycloolefine in Angriff genommen. Da die freien Cycloolefine bei niedriger Temperatur schmelzen, schien es uns vorteilhaft, Kristalle nicht von den Olefinen selbst, sondern von deren Silbernitrat-Addukten zu untersuchen. Solche Addukte erweisen sich als leicht kristallisierbar. Obwohl sie sich unter Strahlung langsam zersetzen und dazu noch in der Luft Olefin verlieren, sind sie in geschlossenen Kapillarröhrchen genügend haltbar, um RÖNTGEN-Untersuchungen zu ermöglichen. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die in den Silbernitrat-Addukten vorliegenden Ring-Konformationen nicht wesentlich von den Konformationen der freien Olefine abweichen [1] [2].

In dieser Arbeit berichten wir über die Struktur-Analyse des  $\text{AgNO}_3$ -(*trans*-Cyclodecen)<sub>2</sub>-Adduktes.

1. *Herstellung der Kristalle.* An der Grenzfläche zwischen einer gesättigten wässrigen Lösung von  $\text{AgNO}_3$  und einer Methanol-Lösung von *trans*-Cyclodecen bilden sich nadelförmige Kristalle des  $\text{AgNO}_3$ -Adduktes. Der Komplex wurde durch langsames Abkühlen einer gesättigten Methanol-Lösung (von ca. 30° auf 18°) umkristallisiert. Die Umkristallisation wurde in einem LINDEMANN-Glas-Kapillarröhrchen von 0,3 mm Durchmesser in Gegenwart überschüssigen Cycloolefins ausgeführt; auf diese Art wurden sehr lange und dünne Einkristalle erhalten.

2. *Kristalldaten.* Silbernitrat-*trans*-Cyclodecen-Komplex,  $\text{AgNO}_3 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{18})_2$ . Molekulargewicht: 446,4, orthorhombisch,  $a = 5,47$ ,  $b = 14,69$ ,  $c = 26,73$  Å,  $U = 2148$  Å<sup>3</sup>.  $D_x = 1,409$  g · cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ; Raumgruppe *Pbcn* ( $D_{2h}^{14}$ ). Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf WEISSENBERG-Aufnahmen berechnet ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung). Die Genauigkeit beträgt unter Einschluss apparativer Fehlerquellen etwa 0,2%.

3. *Intensitätsmessungen.* Wegen der ungünstigen Form des Kristalls sind WEISSENBERG-Aufnahmen nur um die Nadelachse ( $a$ ) nicht stark mit Absorptionsfehlern behaftet. Deshalb wurden lediglich die  $Hkl$  ( $H = 0, 1, 2$ ) Schichten aufgenommen ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) und visuell geschätzt. Insgesamt konnten 547 Reflexe bis  $\sin\theta/\lambda = 0,6$  beobachtet werden.

Da nur diese drei Schichten zur Verfügung standen, wurden die drei entsprechenden Massstabfaktoren in der Folge separat behandelt. Ungefähre Werte wurden zunächst mittels dreier WILSON-Statistiken [3] geschätzt und genauere Werte später durch Strukturfaktor-Rechnungen bestimmt.

4. *Strukturanalyse und Verfeinerung.* Das Ag-Atom, sowie das N- und eines der drei O-Atome der Nitrat-Gruppe, müssen sich auf den speziellen Punktlagen  $4c$  (2) oder  $4a$  ( $\bar{1}$ ) befinden. Die schwachen Intensitäten der Reflexe  $hkl$  mit  $h+k = 2n+1$  zeigen, dass das schwere Ag sich auf  $4c$  (2),  $0, y, \frac{1}{4}$  usw. befindet. Darüberhinaus sind die Reflexe  $hkl$  mit  $h+l = 2n+1$  ebenfalls sehr schwach, was darauf hindeutet, dass die  $y$ -Koordinate des Ag-Atoms in der Nähe von 0,250 liegt. Mit  $y = 0,250$  entspricht die Anordnung der Ag-Atome für sich der Raumgruppe *Fmmm*, und die Interpretation der mit den Vorzeichen der Ag-Beiträge berechneten FOURIER-Synthese ist durch

<sup>1)</sup> Istituto di Chimica Generale e Inorganica, Università di Napoli, Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole, Sezione VII, Napoli, Italia.

die zusätzlichen falschen Symmetrie-Elemente stark erschwert. Immerhin konnten vernünftige Lagen für die Atome der Nitrat-Gruppe und des Ringes gefunden werden. Vorsichtshalber wurden bei der ersten Strukturfaktor-Rechnung ( $R = 26\%$ ) die Beiträge von 4 Ring-Atomen ausgeschlossen. Die anschließende FOURIER-Synthese zeigte klar die Lagen von sämtlichen C-, N- und O-Atomen. Verfeinerung durch weitere FOURIER-Synthese führte zu einem  $R$ -Faktor von  $15\%$  ( $B$  wurde zu  $4,5 \text{ \AA}^2$  für alle Atome angenommen).

Anschließend wurden einige Verfeinerungszyklen mit dem Voll-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfahren<sup>2)</sup> durchgeführt. Dabei wurden die Temperaturfaktoren der leichten Atome isotrop, diejenigen des Ag-Atoms anisotrop behandelt. Da erstens die relativen Maßstabfaktoren der Schichten  $Hkl$  ( $H = 0, 1, 2$ ) nicht experimentell bestimmt wurden, zweitens keine Absorptionskorrekturen verwendet wurden und drittens Beobachtungen für  $H > 2$  fehlen, ist die physikalische Bedeutung der Koeffizienten  $b_{ij}$  äusserst fragwürdig. In den letzten Verfeinerungsrunden wurden die Beiträge der H-Atome in die Strukturfaktorrechnungen einbezogen. Die Lagen der Methylen-Wasserstoffatome wurden unter der Annahme  $\text{C-H}, 1,1 \text{ \AA}$ ;  $\text{HCH}, 106^\circ$ ; die Ebenen HCH und CCC zueinander senkrecht – geschätzt. Der endgültige  $R$ -Wert betrug  $8,7\%$ .

5. *Resultate.* Die am Schluss der Strukturanalyse erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten mit den entsprechenden Standardabweichungen. Daneben sind für C, O, N die isotropen Temperaturfaktoren und für Ag die anisotropen Temperaturfaktor-Parameter  $b_{ij}$  gegeben. Für die Wasserstoffatome wurde ein mittlerer Wert von  $B = 8 \text{ \AA}^2$  angenommen. In Fig. 1 und in Tab. 2 sind die wichtigen molekularen Parameter (Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel) dargestellt. In Tab. 3 sind für den 10-Ring die Atom-Koordinaten in einem molekularen, kartesischen Koordinatensystem aufgeführt. Tab. 4 enthält eine Liste der  $F_o$  und  $F_c$ -Werte.

Tabelle 1. Aus der Verfeinerung erhaltene Atom-Koordinaten sowie deren Standardabweichungen ( $\times 10^{-3}$ ) und Temperaturfaktoren

	$x$	$y$	$z$	$B(\text{\AA}^2)$
C(1)	-0,045 (6)	0,216 (1)	0,161 (1)	6,59
C(2)	-0,008 (6)	0,132 (1)	0,180 (1)	6,08
C(3)	-0,197 (7)	0,057 (2)	0,179 (1)	9,00
C(4)	-0,103 (7)	-0,016 (2)	0,143 (1)	9,37
C(5)	-0,219 (7)	-0,001 (2)	0,092 (1)	9,79
C(6)	-0,139 (7)	0,080 (2)	0,061 (1)	9,75
C(7)	0,140 (7)	0,099 (2)	0,058 (1)	9,92
C(8)	0,219 (7)	0,199 (2)	0,048 (1)	9,99
C(9)	0,084 (7)	0,274 (2)	0,076 (1)	9,34
C(10)	0,144 (7)	0,268 (2)	0,131 (1)	7,64

6. *Diskussion.* Die bisher veröffentlichten Aussagen über die Konformation von *trans*-Cyclododecen stehen nicht auf sehr festen Füßen. Aus NMR.-Kopplungskonstanten haben SMITH und KRILOFF [4] die Torsionswinkel zwischen dem olefinischen Proton und den zwei  $\alpha$ -Methylen-Protonen zu  $1^\circ$ , bzw.  $121^\circ$  angegeben – dies entspräche einem C=C-C Torsionswinkel von etwa  $60^\circ$ . Im Laufe ihrer Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des NMR.-Spektrums von 1, 2, 4, 4, 9, 9-d<sub>8</sub>-*trans*-Cyclododecen, haben BINSCH & ROBERTS [5] die verschiedenen möglichen Konformationen disku-

<sup>2)</sup> «Full-Matrix Least-Squares» Programm UCLALS von P. K. GANTZEL, R. A. SPARKS und K. N. TRUEBLOOD (von H. C. MEZ und M. DOBLER für Gebrauch auf dem CDC 1604 A Computer modifiziert).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
H(1)	-0,207	0,246	0,167	8,00	H(7'')	0,223	0,077	0,092	8,00
H(2)	0,154	0,119	0,196	8,00	H(8')	0,202	0,212	0,008	8,00
H(3')	-0,375	0,083	0,167	8,00	H(8'')	0,411	0,205	0,056	8,00
H(3'')	-0,225	0,029	0,216	8,00	H(9')	-0,111	0,268	0,070	8,00
H(4')	-0,146	-0,083	0,157	8,00	H(9'')	0,134	0,340	0,061	8,00
H(4'')	0,094	-0,013	0,140	8,00	H(10')	0,162	0,336	0,146	8,00
H(5')	-0,414	0,004	0,097	8,00	H(10'')	0,320	0,236	0,135	8,00
H(5'')	-0,189	-0,062	0,070	8,00	O(1)	0,688	0,364 (1)	0,252 (1)	7,25
H(6')	-0,228	0,140	0,075	8,00	O(2)	0,500	0,235 (1)	0,250	6,16
H(6'')	-0,207	0,071	0,023	8,00	N	0,500	0,317 (2)	0,250	5,78
H(7')	0,217	0,056	0,029	8,00					

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>b</i> <sub>11</sub>	<i>b</i> <sub>22</sub>	<i>b</i> <sub>33</sub>	<i>b</i> <sub>12</sub>	<i>b</i> <sub>13</sub>	<i>b</i> <sub>23</sub>
Ag	0,0000	0,2405 (01)	0,2500	0,0410	0,0079	0,0019	-	0,0012	-

Tabelle 2. Molekulare Geometrie

1. Bindungslängen (Standardabweichungen  $\times 10^{-2}$ )

C(1)–C(2)	1,35 (3)	C(8)–C(9)	1,52 (5)
C(2)–C(3)	1,51 (4)	C(9)–C(10)	1,51 (4)
C(3)–C(4)	1,53 (4)	C(10)–C(1)	1,51 (4)
C(4)–C(5)	1,52 (5)	O(1)–N	1,24 (2)
C(5)–C(6)	1,51 (5)	O(2)–N	1,20 (3)
C(6)–C(7)	1,55 (6)	C(1)–Ag	2,42 (2)
C(7)–C(8)	1,55 (5)	C(2)–Ag	2,46 (2)

## 2. Bindungswinkel

C(1)–C(2)–C(3)	123,9° (3°)	C(6)–C(7)–C(8)	116,9° (3°)
C(2)–C(3)–C(4)	107,0° (3°)	C(7)–C(8)–C(9)	117,7° (3°)
C(3)–C(4)–C(5)	108,8° (3°)	C(8)–C(9)–C(10)	109,3° (3°)
C(4)–C(5)–C(6)	118,9° (3°)	C(9)–C(10)–C(1)	113,4° (3°)
C(5)–C(6)–C(7)	116,9° (3°)	C(10)–C(1)–C(2)	123,9° (3°)
		O(1)–N–O(1')	112,2° (3°)
		O(1)–N–O(2)	123,9° (2°)

## 3. Torsionswinkel

C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	111,6°	C(6)–C(7)–C(8)–C(9)	42,6°
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	-96,4°	C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	67,8°
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	71,3°	C(8)–C(9)–C(10)–C(1)	-96,3°
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	44,4°	C(9)–C(10)–C(1)–C(2)	107,7°
C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	-153,6°	C(10)–C(1)–C(2)–C(3)	-138,3°

Tabelle 3. Transformation auf ein molekulares Achsensystem. Koordinaten in Å

	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>		<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
C(1)	0,354	1,653	0,459	C(6)	0,610	-1,491	-0,332
C(2)	-0,335	1,582	-0,634	C(7)	-0,599	-1,583	0,615
C(3)	0,100	1,216	-2,013	C(8)	-0,341	-1,133	1,963
C(4)	-0,469	-0,195	-2,304	C(9)	0,410	0,005	2,326
C(5)	0,394	-1,358	-1,891	C(10)	-0,122	1,304	1,810

Tabelle 4. Liste der  $F_0$ - und  $F_C$ -Werte

H	K	L	KFOB	FCAL	H	K	L	KFOB	FCAL	H	K	L	KFOB	FCAL	H	K	L	KFOB	FCAL	
0	2	0	220.1	-226.6	0	10	5	23.4	-29.2	1	1	11	105.1	110.1	2	4	13	22.9	24.7	
0	2	1	45.1	-51.3	0	10	6	46.1	-51.9	1	1	12	146.0	151.4	2	4	14	62.4	-57.5	
0	2	2	211.5	201.7	0	10	7	10.8	16.6	1	1	13	68.4	-67.7	2	4	15	53.1	55.2	
0	2	3	101.1	-94.8	0	10	8	48.5	-47.5	1	1	14	10.4	-11.4	2	4	17	13.7	9.3	
0	2	4	215.4	-214.0	0	10	9	23.0	-20.6	1	1	15	69.4	61.5	2	4	18	22.9	-47.8	
0	2	5	77.5	-73.5	0	10	10	25.6	-32.0	1	1	16	27.4	28.9	2	4	20	40.3	43.3	
0	2	6	176.8	181.2	0	10	11	28.7	-24.3	1	1	17	52.1	-54.0	2	4	22	38.9	-40.1	
0	2	7	146.0	-146.9	0	10	12	34.6	-36.6	1	1	18	36.5	32.0	2	4	24	22.0	26.4	
0	2	8	197.9	-194.7	0	10	13	27.8	-32.0	1	1	19	37.5	-36.6	2	4	26	17.4	-17.4	
0	2	9	58.7	64.7	0	10	14	28.7	35.3	1	1	20	28.4	29.2	2	4	28	13.8	13.6	
0	2	10	188.8	186.7	0	10	15	18.9	20.1	1	1	21	25.5	-23.1	2	4	30	25.1	31.8	
0	2	11	129.3	-122.4	0	10	16	28.4	-31.7	1	1	22	18.0	17.2	2	4	32	15.2	15.9	
0	2	12	104.1	100.2	0	10	17	23.5	25.2	1	1	23	12.3	-15.1	2	4	34	13.6	-13.6	
0	2	13	21.2	20.5	0	10	18	9.2	-14.0	1	1	24	3.4	-7.0	2	4	36	89.6	-84.3	
0	2	14	95.7	-98.1	0	10	19	8.3	11.2	1	1	25	338.3	125.5	2	4	38	11.3	-7.4	
0	2	15	52.1	52.9	0	10	20	7.0	-11.5	1	1	26	41.3	-41.8	2	4	40	6.1	77.7	
0	2	16	76.1	67.8	0	10	21	8.9	-11.5	1	1	27	32.1	36.2	2	4	42	10.0	17.7	
0	2	17	17.5	-17.7	0	10	22	12.2	13.4	1	1	28	5	13.4	2	4	44	77.2	-61.8	
0	2	18	65.1	-52.1	0	10	23	6.4	9.2	1	1	29	6	7.4	2	4	46	6.5	10.0	
0	2	19	52.1	52.9	0	10	24	7.0	-11.5	1	1	30	2	7.4	2	4	48	10.0	-6.2	
0	2	20	48.1	-46.0	0	10	25	11.4	-6.7	1	1	31	7	8.1	2	4	50	7.0	93.4	
0	2	21	25.4	25.0	0	10	26	7.4	9.5	1	1	32	8	5.4	2	4	52	6.7	30.8	
0	2	22	17.1	-19.1	0	12	2	29.1	21.4	1	1	33	12	12.7	2	4	54	7.0	-1.3	
0	2	23	12.5	15.3	0	12	3	12.5	15.3	1	1	34	15.4	6.0	2	4	56	6.9	22.1	
0	4	0	206.5	205.4	0	12	2	17.4	-17.1	1	1	35	50.3	-45.2	2	4	58	6.9	22.1	
0	4	1	10.7	-14.6	0	12	3	26.7	-31.4	1	1	36	159.7	142.3	2	4	60	6.9	22.1	
0	4	2	113.0	-113.5	0	12	4	43.3	-41.0	1	1	37	104.2	-106.0	2	4	62	6.9	22.1	
0	4	3	2.1	158.5	0	12	5	30.4	-33.2	1	1	38	58.1	-71.4	2	4	64	6.9	22.1	
0	4	4	32.2	28.7	0	12	6	15.1	-14.4	1	1	39	74.7	74.1	2	4	66	6.9	22.1	
0	4	5	20.6	-21.8	0	12	7	21.0	-26.5	1	1	40	28.0	-28.0	2	4	68	6.9	22.1	
0	4	6	126.8	-115.2	0	12	8	12.9	19.2	1	1	41	128.1	-135.4	2	4	70	6.9	22.1	
0	4	7	8.1	139.4	0	12	9	12.7	-18.7	1	1	42	10.0	-13.3	2	4	72	6.9	22.1	
0	4	8	149.1	153.2	0	12	10	19.0	-19.1	1	1	43	114.9	114.9	2	4	74	6.9	22.1	
0	4	9	44.2	43.2	0	12	11	12.7	-14.1	1	1	44	28.6	28.6	2	4	76	6.9	22.1	
0	4	10	102.7	-101.2	0	12	12	21.9	-23.3	1	1	45	83.5	-96.3	2	4	78	6.9	22.1	
0	4	11	27.4	-28.8	0	12	13	8.4	-10.2	1	1	46	41.0	-40.3	2	4	80	6.9	22.1	
0	4	12	82.6	83.5	0	12	14	12.4	-13.7	1	1	47	67.1	75.2	2	4	82	6.9	22.1	
0	4	13	15.8	14.4	0	12	15	10.3	-12.8	1	1	48	36.6	-46.4	2	4	84	6.9	22.1	
0	4	14	41.8	-44.1	0	12	16	17.3	-16.8	1	1	49	38.2	-46.4	2	4	86	6.9	22.1	
0	4	15	6.4	8.4	0	12	17	9.0	-10.0	1	1	50	18.7	-20.0	2	4	88	6.9	22.1	
0	4	16	37.7	38.1	0	12	18	10.3	-13.2	1	1	51	48.1	52.5	2	4	90	6.9	22.1	
0	4	17	12.8	-9.0	0	12	19	7.3	-11.3	1	1	52	51.5	55.9	2	4	92	6.9	22.1	
0	4	18	61.0	-61.0	0	12	20	9.3	-10.3	1	1	53	36.7	35.8	2	4	94	6.9	22.1	
0	4	19	93.3	-93.3	0	12	21	6.7	-8.3	1	1	54	36.7	35.8	2	4	96	6.9	22.1	
0	4	20	40.9	41.6	0	12	22	7.5	-8.2	1	1	55	36.3	-37.2	2	4	98	6.9	22.1	
0	4	21	33.4	-31.9	0	12	23	6.0	-6.0	1	1	56	25.4	23.6	2	4	100	6.9	22.1	
0	4	22	9.5	-9.5	0	12	24	3.9	5.8	1	1	57	14.9	-13.1	2	4	102	6.9	22.1	
0	4	23	33.3	31.0	0	12	25	3.9	5.8	1	1	58	15.9	-13.1	2	4	104	6.9	22.1	
0	4	24	19.2	-19.5	0	12	26	2.8	-5.7	1	1	59	12.0	13.4	2	4	106	6.9	22.1	
0	4	25	13.1	13.4	0	14	0	8.4	-3.9	1	1	60	12.7	15.3	2	4	108	6.9	22.1	
0	4	26	8.7	-10.3	0	14	1	11.9	-12.7	1	1	61	9.5	13.4	2	4	110	6.9	22.1	
0	4	27	128.2	-128.2	0	14	2	9.4	12.9	1	1	62	12.9	-16.2	2	4	112	6.9	22.1	
0	4	28	63.2	-60.3	0	14	3	19.7	-22.0	1	1	63	37.4	32.5	2	4	114	6.9	22.1	
0	4	29	78.9	-78.7	0	14	4	12.6	-16.7	1	1	64	19.2	-16.2	2	4	116	6.9	22.1	
0	4	30	82.7	84.3	0	14	5	21.4	-18.7	1	1	65	14.5	-18.5	2	4	118	6.9	22.1	
0	4	31	98.2	-98.1	0	14	6	12.5	14.9	1	1	66	13.3	-19.2	2	4	120	6.9	22.1	
0	4	32	46.4	-68.8	0	14	7	20.4	20.6	1	1	67	11.3	15.3	2	4	122	6.9	22.1	
0	4	33	93.6	86.8	0	14	8	11.7	-14.8	1	1	68	12.2	-5.1	2	4	124	6.9	22.1	
0	4	34	35.3	33.0	0	14	9	13.0	-16.1	1	1	69	21.5	10.6	2	4	126	6.9	22.1	
0	4	35	60.6	-53.5	0	14	10	10.7	10.1	1	1	70	120.7	-121.7	2	4	128	6.9	22.1	
0	4	36	9.9	8.4	0	14	11	13.1	-12.8	1	1	71	58.3	-58.7	2	4	130	6.9	22.1	
0	4	37	85.3	90.6	0	14	12	7.9	-9.5	1	1	72	99.5	91.1	2	4	132	6.9	22.1	
0	4	38	44.7	44.2	0	14	13	10.9	-12.7	1	1	73	24.2	20.8	2	4	134	6.9	22.1	
0	4	39	59.9	-62.7	0	14	14	7.5	7.5	1	1	74	113.5	-123.1	2	4	136	6.9	22.1	
0	4	40	39.3	37.8	0	14	15	6.2	9.8	1	1	75	111.5	108.6	2	4	138	6.9	22.1	
0	4	41	46.1	48.6	0	14	16	7.2	-8.5	1	1	76	50.4	48.4	2	4	140	6.9	22.1	
0	4	42	28.7	31.4	0	14	17	6.7	-7.5	1	1	77	93.5	-91.9	2	4	142	6.9	22.1	
0	4	43	56.4	-62.2	0	14	18	6.4	7.1	1	1	78	29.1	-32.3	2	4	144	6.9	22.1	
0	4	44	9.9	11.8	0	14	19	9.0	9.3	1	1	79	87.0	-86.2	2	4	146	6.9	22.1	
0	4	45	17.9	20.1	0	14	20	9.2	9.7	1	1	80	12	23.2	26.2	2	4	148	6.9	22.1
0	4	46	26.8	-25.0	0	16	2	9.1	-9.9	1	1	81	5.13	62.6	-63.0	2	4	150	6.9	22.1
0	4	47	18.4	-23.1	0	16	3	12.9	-13.4	1	1	82	15.5	-18.2	2	4	152	6.9	22.1	
0	4	48	28.7	35.2	0	16	4	9.0	9.3	1	1	83	18.3	32.7	2	4	154	6.9	22.1	
0	4	49	14.0	-11.6	0	16	5	12.6	10.9	1	1	84	17	51.9	-48.7	2	4	156	6.9	22.1
0	4	50	19.5	-21.8	0	16	6	8.8	-7.8	1	1	85	39.3	37.9	2	4	158	6.9	22.1	
0	4	51	11.5	-10.9	0	16	7	15.1	-11.6	1	1	86	15.6	17.2	2	4	160	6.9	22.1	
0	4	52	14.1	17.3	0	16	8	7.0	10.6	1	1	87	14.4	-14.4	2	4	162	6.9	22.1	
0	4	53	28.6	-28.6	0	16	9	10.2	9.9	1	1	88	33.3	31.4	2	4	164	6.9	22.1	
0	4	54	124.6	106.4	0	16	10	4.7	-4.7	1	1	89	18.2	-21.9	2	4	166	6.9	22.1	
0	4	55																		

tiert – ihre Diskussion beruht allerdings ausschliesslich auf Modellbetrachtungen. Von den sechs Konformationen, die sie in Erwägung ziehen, betrachten sie nur eine als besonders ungünstig – dies aus etwas unübersichtlichen Gründen. Aus den Abbildungen von BINSCH & ROBERTS geht hervor, dass die von ihnen verworfene Konformation die einzige ist, die eine Ähnlichkeit mit der hier gefundenen zeigt.

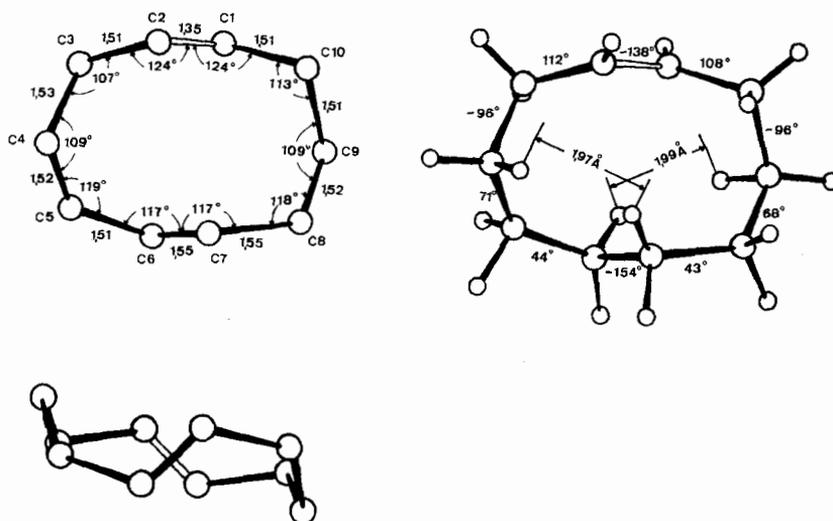


Fig. 1. Molekulare Geometrie, auf ein molekulares Achsensystem transformiert

Die beobachteten Lagen der leichten Atome sind mit relativ grossen Standardabweichungen von 0,03–0,04 Å behaftet. Immerhin schliesst das Resultat jeden Zweifel über die Konformation des *trans*-Cyclododecens im vorliegenden AgNO<sub>3</sub>-Addukt aus.

Der Abstand zwischen den beiden dem Silber-Ion nächstgelegenen C-Atomen beträgt 1,35 Å, die übrigen Bindungslängen im Ring liegen zwischen 1,51 und 1,55 Å. Daraus ist die Lage der Doppelbindung im Ring eindeutig bestimmt. Die allgemeine Gestalt des Ringes ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die berechneten molekularen Parameter lassen erkennen, dass die Ring-Konformation annähernd durch C<sub>2</sub>-Symmetrie charakterisiert ist, wobei die Drehachse durch die Mittelpunkte der Doppelbindung und der gegenüberliegenden 6–7-Bindung läuft. Die gemittelten Torsionswinkel betragen (siehe Tab. 2):

um 1–2	– 138°	um 3–4	– 96°	um 5–6	+ 43°
um 2–3	+ 110°	um 4–5	+ 70°	um 6–7	– 154°

(Die Vorzeichen der obigen Torsionswinkel beziehen sich auf das *R*-Enantiomere [6]. Beide Enantiomeren sind im Kristall vorhanden.) Abgesehen von der grossen Abweichung des Torsionswinkels um 1–2 von 180°, stehen die übrigen Torsionswinkel mehr oder weniger im Einklang mit den erwarteten. Die partielle Konformation um die 2-3-Bindung ist beinahe ekliptisch, wie sie z. B. auch in Kristallen von Oleinsäure [7], Geranylamin-hydrochlorid [8] und *trans*-2-Buten-1,4-dicarbonensäure [9] vorliegt. Die übrigen Torsionswinkel im gesättigten Teil des Ringes zeigen ein ähnliches Verhalten wie die entsprechenden Winkel im Cyclododecan-Ring [10]. Es besteht also kein Anlass

anzunehmen, dass die Konformation des freien Olefins von der hier beobachteten wesentlich abweichen sollte.

Man kann sich leicht überzeugen, dass ein 10-Ring mit festen Bindungslängen und -Winkeln nur vier Torsionsfreiheitsgrade besitzt. Bei einem 10-Ring mit  $C_2$ -Symmetrie sind nur zwei Torsionswinkel frei wählbar. Unter diesen Umständen ist es nicht zulässig, die numerischen Werte der einzelnen Torsionswinkel bezüglich ihrer Beiträge zur Spannungsenergie zu diskutieren, ohne dass eine detaillierte Spannungsminimierungs-Rechnung vorliegt. Wir beabsichtigen, eine solche Rechnung durchzuführen. Vorläufig wollen wir keine Vorschläge zur Erklärung der merkwürdigen Abweichung der Doppelbindung von der Planarität machen.

Zweifellos steht fest, dass die Abweichung der Doppelbindung von der Planarität extrem gross ist. Der beobachtete Torsionswinkel von  $138,3^\circ$  hat eine Standardabweichung von etwa  $3,8^\circ$ ; die Wahrscheinlichkeit, dass der wahre Torsionswinkel über  $150^\circ$  liegt, ist 0,001. Man kann allerdings nicht die Möglichkeit ausschliessen, dass im freien Olefin der Torsionswinkel um die *trans*-Doppelbindung näher bei  $180^\circ$  liegt als im Addukt. Da bei den analog aufgebauten  $AgNO_3$ -Addukten von *cis*-Cyclodecen und dem hochgespannten 5,5,8,8-Tetramethyl-*cis*-Cyclodecen die Doppelbindungen kaum von der Planarität abweichen [11], ist ein starker elektronischer Einfluss auf die Geometrie der Doppelbindung nicht anzunehmen. Als mögliche Ursache für eine durch das Ag-Atom bedingte stärkere Abweichung der *trans*-Doppelbindung von der Planarität käme höchstens eine sterische Abstossung zwischen Ag und den  $\alpha$ - $CH_2$ -Gruppen in Frage. Die beobachteten Ag ...  $C_\alpha$  Abstände betragen 3,30 und 3,47 Å, die Ag ...  $H_\alpha$ -Abstände liegen zwischen 3,2 und 3,8 Å. Bei anderen  $AgNO_3$ -Olefin-Addukten wurden merklich kleinere Werte ermittelt [12]. Die Ursache der grossen Verdrillungswinkel kann also kaum in sterischen Wechselwirkungen zwischen Ag und dem Ring gesucht werden. Die Gegenüberstellung des gemessenen Wertes von  $138^\circ$  mit einigen thermochemischen Beobachtungen führt jedoch zu gewissen Schwierigkeiten. Die Hydrierwärmen von *trans*-Cyclodecen [13] und *trans*-2-Buten [14] betragen  $-24,0$ , bzw.  $-27,6$  kcal · Mol $^{-1}$ . Betrachtet man *trans*-2-Buten und *n*-Butan als im wesentlichen spannungsfrei, und nimmt man die Spannungsenergie von Cyclo-decan zu 12,2 kcal · Mol $^{-1}$  [15], so erhält man für *trans*-Cyclodecen eine Spannungsenergie von 8,6 kcal · Mol $^{-1}$ . Dies ist eine obere Grenze des Energieverlustes, den die Verdrillung der Doppelbindung bewirken kann. Ein besserer Wert betrüge wahrscheinlich 3 bis 5 kcal · Mol $^{-1}$ . Die Hydrierwärme von *cis*-Cyclodecen [13] beträgt  $-20,7$  kcal · Mol $^{-1}$ ; die Spannungsenergie ergibt sich also zu 5,3 kcal · Mol $^{-1}$ . Da in diesem Cycloolefin die Doppelbindung planar ist [11], muss diese Spannung völlig von der gewöhnlichen BAEYER- und PITZER-Spannung, sowie von transannularen Wechselwirkungen herrühren. Ein Vergleich der Konformationen beider Olefine liefert keinen Grund für die Annahme, dass die aus obigen Beiträgen erwachsende Spannung in *trans*-Cyclodecen sich wesentlich von der im *cis*-Isomer unterscheidet.

Es wird oft angenommen, dass der Energieverlust bei Verdrillung einer Doppelbindung um den Winkel  $\phi$  durch die Funktion  $(1 - \cos 2\phi) E_\pi/2$  gegeben ist [16], wobei  $E_\pi$  die Energie der ungespannten  $\pi$ -Bindung ist. Die Differenz  $D(C=C) - D(C-C)$  liefert eine Schätzung für  $E_\pi$ . Die Standardwerte  $D(C=C) = 146$  kcal · Mol $^{-1}$  und  $D(C-C) = 83$  kcal · Mol $^{-1}$  ergeben für  $E_\pi$  63 kcal · Mol $^{-1}$ . Kinetische Messungen der monomolekularen thermischen Isomerisierung von *cis*-2-Buten, die über einen

vibratorisch angeregten Singlett-Zustand verläuft, haben Aktivierungsenergien von 62,8 und 62,4 kcal · Mol<sup>-1</sup> ergeben [17] [18]. Die entsprechende Aktivierungsenergie für die Isomerisierung von Äthylen-d<sub>2</sub> ist 65 kcal · Mol<sup>-1</sup> [19].

Nach der obigen Funktion errechnet sich für einen Verdrillungswinkel von 42° ein Energieverlust von etwa 30 kcal · Mol<sup>-1</sup>, ein Wert, der mehr als dreimal so gross ist wie unser geschätzter oberer Grenzwert und das siebenfache unserer besten Schätzung von etwa 4 kcal · Mol<sup>-1</sup>. Diese Diskrepanz lässt sich nicht etwa durch kleinere Anpassungen der Verdrillungswinkel beseitigen.

Eine mögliche Erklärung wäre vielleicht darin zu suchen, dass die Annahme der Funktion  $(1 - \cos 2\phi) E_{\pi}/2$  nicht statthaft ist. Auf Äthylen bezogen, entspricht diese Funktion einer Kraftkonstanten von  $k = 2 E_{\pi} = 130 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Rad}^{-2}$  für die Torsionsschwingung. Die dieser Schwingung zugeteilte Frequenz beträgt 1027 cm<sup>-1</sup> [20], was einer Kraftkonstanten von nur etwa 80 kcal · Mol<sup>-1</sup> · Rad<sup>-2</sup> entspricht. Für eine quadratische Potentialfunktion ergibt der niedrigere  $k$ -Wert einen geschätzten Energieverlust von etwa 20 kcal · Mol<sup>-1</sup> für einen Verdrillungswinkel von etwa 40°, was immer noch zweimal so gross ist wie unser geschätzter Grenzwert. Man darf aber kaum erwarten, dass die quadratische Potentialfunktion für einen so grossen Verdrillungswinkel gilt. Eine Betrachtung der Effekte von Kreuztermen auf die Energie würde nahelegen, dass der tatsächliche Energieverlust immer kleiner ist als der durch die einfache quadratische Potentialfunktion gegebene. Diese Fragen verdienen weiter verfolgt zu werden und wir beabsichtigen, die Konformation von anderen *trans*-Cycloolefinen zu untersuchen, um weitere Aufschlüsse über verdrillte Doppelbindungen zu erhalten.

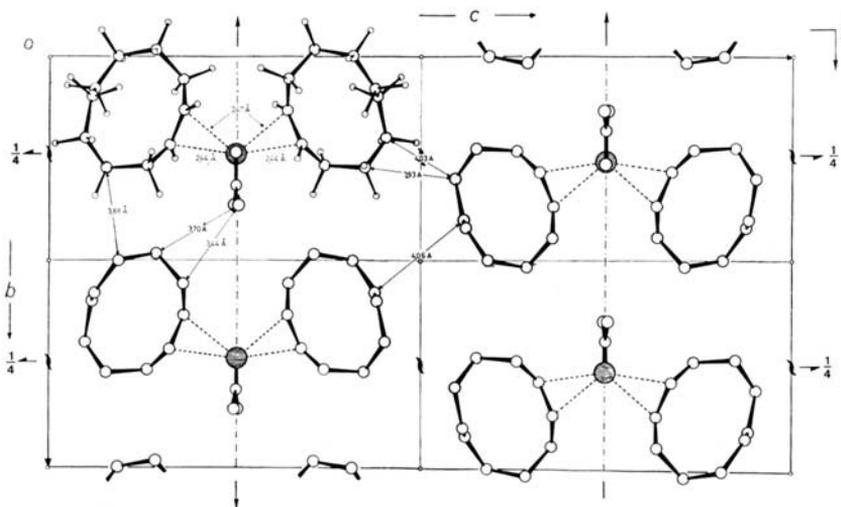


Fig. 2. Packung der Molekel in der [100]-Projektion

Die Packung im Kristall ist in Fig. 2 dargestellt. Sie ist durch ionische Ketten  $\text{NO}_3^- \dots \text{Ag}^+ \dots \text{NO}_3^- \dots$  gekennzeichnet, die entlang der  $a$ -Achse verlaufen. Innerhalb dieser Ketten hat jedes  $\text{Ag}$ -Atom 2 nächste O-Nachbarn im Abstand von 2,49 Å (O(1)) und zwei weitere im Abstand von 2,74 Å (O(2)). Jedes auf seiner zweizähligen

Achse gelegene Ag-Atom ist weiterhin mit den Doppelbindungen zweier verschiedener Cycloolefine verknüpft; die Ag ... C Abstände betragen 2,42 und 2,46 Å, ähnlich den Werten anderer untersuchter Olefinkomplexe [1] [2] [11]. Die einzelnen Ketten sind durch Olefin-Molekeln voneinander getrennt, die nur durch sehr schwache VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Die intermolekularen C ... C-Abstände sind alle grösser als 3,9 Å. Die lockere Packung der Olefin-Molekeln unter sich zeigt sich auch in den grossen Temperaturfaktoren der Methylen-C-Atome: die B-Werte von C(1) und C(2) betragen 6–7 Å<sup>2</sup>, die der übrigen C-Atome 9–10 Å<sup>2</sup>.

Für die Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung. Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der ETH auf der CDC 1604 ausgeführt; für die Hilfe beim Durchführen dieser Rechnungen wird gedankt. Einer von uns (P. G.) ist dem italienischen CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE zu Dank verpflichtet für die Gewährung eines NATO-Stipendiums.

## SUMMARY

Crystals of the AgNO<sub>3</sub>-*trans*-cyclodecene adduct are orthorhombic,  $a = 5,47$ ,  $b = 14,69$ ,  $c = 26,73$  Å, space group *Pbcn*, with 4 formula units AgNO<sub>3</sub> · (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>)<sub>2</sub> in the unit cell. The structure has been solved by the heavy-atom method and refined by full-matrix least-squares analysis of three-dimensional intensity data. The conformation of the *trans*-cyclodecene molecule has features in common with that of the cyclodecane ring, but the *trans* double bond is twisted about 40° from planarity. This deformation must contribute substantially to the strain-energy of *trans*-cyclodecene. The dependence of the twist-energy on the twist-angle is discussed.

Laboratorium für organische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. S. MATHEWS & W. N. LIPSCOMB, J. physic. Chemistry *63*, 845 (1959).
- [2] R. B. JACKSON & W. E. STREIB, J. Amer. chem. Soc. *89*, 2539 (1967).
- [3] A. J. C. WILSON, Nature *150*, 152 (1942).
- [4] A. V. SMITH & H. KRILOFF, J. Amer. chem. Soc. *85*, 2016 (1963).
- [5] G. BINSCH & J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. *87*, 5157 (1965).
- [6] R. S. CAHN, C. K. INGOLD & V. PRELOG, Angew. Chem. Int. Ed. *5*, 385 (1966).
- [7] S. ABRAHAMSSON & J. R. NAHRINGBAUER, Acta crystallogr. *15*, 1261 (1962).
- [8] G. A. JEFFREY, Proc. Roy. Soc. A *183*, 388 (1945).
- [9] P. GANIS & E. MARTUSCELLI, Ric. sci. *36*, 439 (1966).
- [10] E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, Helv. *43*, 760 (1960); *44*, 2027 (1961); *49*, 1821 (1966); J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, Helv. *44*, 2033 (1961); J. D. DUNITZ & H. P. WEBER, Helv. *47*, 951 (1964); M. H. MLADECK & W. NOWACKI, Helv. *47*, 1280 (1964).
- [11] O. ERMER, H. ESER & J. D. DUNITZ, unveröffentlichte Resultate.
- [12] A. T. MCPHAIL & G. A. SIM, J. chem. Soc. (B) *1966*, 112.
- [13] R. B. TURNER & W. R. MEADOR, J. Amer. chem. Soc. *79*, 4133 (1957).
- [14] J. B. CONANT & G. B. KISTIAKOWSKY, Chem. Reviews *20*, 181 (1937).
- [15] J. COOPS, H. VAN KAMP, W. A. LAMBREGETS, J. VISSER & H. DECKER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *79*, 1226 (1960).
- [16] Siehe z. B. G. HERZBERG «Infrared and Raman Spectra», Van Nostrand 1945, S. 226.
- [17] B. S. RABINOVITCH & K. W. MICHEL, J. Amer. chem. Soc. *81*, 5065 (1959).
- [18] R. B. CUNDALL & T. F. PALMER, Trans. Farad. Soc. *57*, 1936 (1961).
- [19] J. E. DOUGLAS, B. S. RABINOVITCH & F. S. LOONEY, J. chem. Physics *23*, 315 (1955).
- [20] R. L. ARNOTT & B. L. CRAWFORD, J. chem. Physics *18*, 118 (1950).