

- [11] E. N. MARVELL, D. R. ANDERSON & J. ONG, *J. org. Chemistry* **27**, 1109 (1962); A. HABICH, R. BARNER, R. M. ROBERTS & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 1943 (1962); A. HABICH, R. BARNER, W. VON PHILIPSBORN & H. SCHMID, *ibid.* **48**, 1297 (1965).
- [12] R. C. COOKSON & N. S. WARIYAR, *J. chem. Soc.* **1956**, 2302; H. LABHART & G. WAGNIÈRE, *Helv.* **42**, 2219 (1959); C. A. GROB & A. WEISS, *ibid.* **43**, 1390 (1960).
- [13] CH. S. FOOTE, *Tetrahedron Letters* **1963**, 579; K. B. WIBERG, G. M. LAMPMAN, R. P. CIULA, D. S. CONNOR, P. SCHERTLER & J. LAVANISH, *Tetrahedron* **21**, 2749 (1965); R. C. FORT & P. VON R. SCHLEYER, in H. HART & G. J. KARABATSOS'S «Advances in Alicyclic Chemistry», Vol. 1, S. 356 ff., Academic Press, New York 1966.
- [14] E. R. H. JONES, G. H. MANSFIELD & M. C. WHITING, *J. chem. Soc.* **1956**, 4073; R. A. CARBONI & R. V. LINDSEY, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4342 (1959); H. PLEDGER, *J. org. Chemistry* **25**, 278 (1960); E. U. ELAM & R. H. HASEK, *Chem. Abstr.* **55**, 7321 c (1961).

## 172. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen. XVI. Cyclooctan-*cis*-1,2-dicarbonsäure

von H. B. Bürgi und J. D. Dunitz

Laboratorium für Org. Chemie der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

(4. VII. 68)

*Summary.* Crystals of cyclooctane-*cis*-1,2-dicarboxylic acid are monoclinic,  $a = 10.37$ ,  $b = 8.52$ ,  $c = 11.95$  Å,  $\beta = 103.65^\circ$ , space group  $P2_1/c$ , with 4 molecules in the unit cell. The structure has been solved with the help of direct methods and refined by full-matrix least-squares analysis of three-dimensional intensity data. The cyclooctane ring is found to occur in the same, approximately mirror-symmetric ('boat-chair'), conformation as was previously found for the *trans*-isomer.

In Teil XI dieser Arbeit [1] wurde die Struktur der Cyclooctan-*trans*-1,2-dicarbonsäure beschrieben und zusammenfassend berichtet über andere Arbeiten, in welchen die Konformation des Cyclooctans untersucht wurde. Wir haben nun durch RÖNTGEN-Analyse auch die Kristallstruktur der Cyclooctan-*cis*-1,2-dicarbonsäure bestimmt. In beiden Isomeren entspricht die Konformation des Rings einer angenähert spiegelsymmetrischen Wanne-Sessel-Konformation.

*Kristallographische Daten.* Cyclooctan-1,2-*cis*-dicarbonsäure,  $C_{10}H_{16}O_4$ , Molekulargewicht 200,24. Monoklin,  $a = 10,37$ ,  $b = 8,52$ ,  $c = 11,95$  Å,  $\beta = 103,65^\circ$ ,  $U = 1025$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1,324$ ,  $D_x = 1,297$ , Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^5$ ). Absorptionskoeffizient für  $MoK_\alpha$ -Strahlung =  $1,0$  cm<sup>-1</sup>. Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf 30°-Präzessionsaufnahmen mit  $CuK_\alpha$ -Strahlung bestimmt. Der Fehler beträgt etwa 0,15%.

*Intensitätsmessungen.* Die dreidimensionalen Daten wurden auf dem von ARNDT & PHILIPPS entwickelten «Linear Diffractometer» gesammelt [2]. Der verwendete Kristall hatte die ungefähren Abmessungen  $0,7 \times 0,5 \times 0,25$  mm und wurde mit der  $a$ -Achse als Drehachse montiert. Die experimentellen Bedingungen waren:  $MoK_\alpha$ -Strahlung, Strontium- und Zirkonfilter (balanced-filter-system), Szintillationszähler, Oszillationswinkel  $1,5$ – $2,5^\circ$ , Messzeit 12 Sekunden, 1 Zyklus pro Reflexion. Es wurden 2119 symmetrieunabhängige Reflexe beobachtet bis zum maximalen  $\sin \theta/\lambda$ -Wert von 0,68. Die Intensitätswerte wurden wie üblich in relative  $F^2$ - bzw.  $F$ -Werte umgewandelt. Für die Absorption wurde nicht korrigiert, da Abmessungen und Absorptionskoeffizient des Kristalls sehr klein sind.

*Strukturanalyse.* Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden bestimmt. Eine WILSON-Statistik [3] ergab den Proportionalitätsfaktor zur Umrechnung der relativen  $F$ -Werte auf absolute  $F$ -Werte und einen mittleren Temperaturfaktorparameter  $\bar{B}$  von  $3,3$  Å<sup>2</sup>.

Die Vorzeichen der  $E$ -Werte wurden nach einem früher beschriebenen Verfahren bestimmt [4]; aus den 225  $E$ -Werten mit  $E \geq 1,5$  konnten die Vorzeichen für 175  $E$ -Werte gefunden werden,

die als Koeffizienten einer *E*-FOURIER-Synthese dienten. Die 14 höchsten Maxima dieser Funktion entsprachen bereits einem Ring in ungefähr spiegelsymmetrischer Konformation, mit den beiden *cis*-ständigen Carboxylgruppen.

*Strukturverfeinerung.* Die aus der *E*-FOURIER-Synthese erhaltenen Koordinaten wurden mit dem Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert (s. Tab.1). Das Gewichtssystem wurde so gewählt, dass die Bedingung  $\sum_n w^2 (F_0 - F_c)^2/n = \text{const.}$  in verschiedenen, willkürlich gewählten Bereichen von *F* erfüllt war. Es ergaben sich folgende Funktionen  $w(F_0)$ :

$$\begin{aligned} F_0 < 5 & \quad w = 0,446 (F_0)^{1/2}, \\ 5 \leq F_0 \leq 24 & \quad w = 2,240 (F_0)^{-1/2}, \\ F_0 > 24 & \quad w = 263,0 (F_0)^{-2}. \end{aligned}$$

In der letzten Runde der Verfeinerung waren die Änderungen der Atomkoordinaten höchstens halb so gross wie deren geschätzte Standardabweichungen. Die berechneten Wasserstofflagen wurden nun noch anhand einer Differenz-FOURIER-Synthese überprüft. Alle Lagen wurden bestätigt. Die Carboxylprotonen konnten ebenfalls gefunden werden, jedoch weniger genau. Sie sind deshalb in den Tabellen nicht enthalten.

Tabelle 1. *Verfeinerungsablauf*

Runde	Atome mit isotropen <i>B</i>	Atome mit anisotropen <i>B</i>	Auswahl der Reflexe	Anzahl Reflexe	<i>R</i> -Faktor (%)
0	10 C, 4 O	–	<i>E</i> -Werte	175	40,6
1	10 C, 4 O	–	$F > 2 \sigma(F)$	1419	28,8
2	10 C, 4 O	–	$F > 3 \sigma(F)$	1256	17,0
3	10 C, 4 O	–	$F > 3 \sigma(F)$	1256	16,9
4	10 C, 4 O 16 H <sup>a)</sup>	–	$F > 3 \sigma(F)$	1256	14,8
5	16 H <sup>a)</sup>	10 C, 4 O	$F \geq 4 \sigma(F)$ und b)	1240	8,2
6	16 H <sup>a)</sup>	10 C, 4 O	$F \geq 4 \sigma(F)$ und b)	1227	7,6
7	16 H <sup>a)</sup>	10 C, 4 O	$F \geq 4 \sigma(F)$ und c)	1130	6,8
8	16 H <sup>a)</sup>	10 C, 4 O	$F \geq 4 \sigma(F)$ und c)	1130	6,8
9	16 H <sup>a)</sup>	10 C, 4 O	$F \geq 4 \sigma(F)$ und d)	1127	6,1
10	Differenz-FOURIER-Synthese (siehe Text)				

a) Berechnete Wasserstofflagen unter Annahme eines H–C–H-Winkels von 106°, einer C–H-Bindungslänge von 1,1 Å und einer lokalen  $C_{2v}$ -Symmetrie.

b)  $2 \sigma(F) \leq F < 4 \sigma(F)$  nur berücksichtigt, wenn  $F_c > F_0$ .

c)  $2 \sigma(F) \leq F < 4 \sigma(F)$  nur berücksichtigt, wenn  $F_c \geq F_0 + 2 \sigma(F)$ .

d) Die stärksten Reflexe ( $I \geq 35000$  counts/12 seconds) wurden für sekundäre Extinktion korrigiert [5].

*Resultate.* Die numerischen Resultate der Strukturanalyse sind in den folgenden Tabellen enthalten (siehe auch Fig. 4). Ausserdem enthält die Tabelle 12 die beobachteten *F*-Werte und ihre Standardabweichungen.

Tabelle 2. *Koordinaten am Schluss der Verfeinerung*  
(Standardabweichung  $\times 10^4$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(1)	0,7758 (3)	0,2792 (4)	0,3705 (3)	C(8)	0,8600 (4)	0,4187 (4)	0,3441 (3)
C(2)	0,6812 (3)	0,3218 (4)	0,4485 (3)	C(9)	0,8697 (4)	0,1514 (4)	0,4251 (3)
C(3)	0,7455 (4)	0,4157 (4)	0,5576 (3)	O(1)	0,9371 (3)	0,0876 (4)	0,3570 (2)
C(4)	0,7108 (5)	0,5904 (5)	0,5541 (4)	O(2)	0,8833 (3)	0,1108 (3)	0,5252 (2)
C(5)	0,7621 (5)	0,6962 (4)	0,4699 (4)	C(10)	0,6076 (4)	0,1784 (4)	0,4744 (3)
C(6)	0,7063 (5)	0,6636 (5)	0,3433 (4)	O(3)	0,5800 (3)	0,0748 (3)	0,3908 (2)
C(7)	0,7851 (5)	0,5609 (5)	0,2821 (3)	O(4)	0,5693 (3)	0,1624 (3)	0,5637 (2)

Tabelle 3. *Koordinaten in  $\bar{A}$ , transformiert auf die beste Ebene durch die acht Ringatome (siehe Fig. 1)*

	$X$	$Y$	$Z$		$X$	$Y$	$Z$
C(1)	0,0507	0,7749	1,7930	C(8)	-0,6953	-0,5469	1,4750
C(2)	0,6478	1,4800	0,5519	C(9)	-0,9131	1,6885	2,4957
C(3)	-0,3163	1,6281	-0,6399	O(1)	-1,2848	1,2802	3,6828
C(4)	-0,0694	0,6722	-1,8086	O(2)	-1,3289	2,7238	2,0006
C(5)	-0,3221	-0,8270	-1,5879	C(10)	1,3011	2,7866	0,9382
C(6)	0,5919	-1,5124	-0,5977	O(3)	1,8571	2,7914	2,1274
C(7)	0,1126	-1,6691	0,8143	O(4)	1,3788	3,7534	0,1798

Transformationsmatrix:

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -9,0776 & -0,4522 & -3,1018 \\ -3,2274 & -5,9421 & 8,3708 \\ 3,8238 & -6,0887 & -7,9388 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

alter Ursprung im neuen System:  $(X, Y, Z) = (-8,3684, -1,8365, -3,4672)$ .Tabelle 4. *Anisotrope Temperaturfaktoren*  
 $T = \exp(-b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)$ 

	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
C(1)	0,0091	0,0094	0,0057	0,0018	0,0055	0,0011
C(2)	0,0103	0,0083	0,0052	0,0012	0,0053	0,0019
C(3)	0,0156	0,0094	0,0056	-0,0029	0,0071	-0,0007
C(4)	0,0197	0,0116	0,0087	-0,0020	0,0121	-0,0036
C(5)	0,0177	0,0087	0,0100	0,0011	0,0087	0,0003
C(6)	0,0190	0,0140	0,0090	0,0073	0,0098	0,0063
C(7)	0,0173	0,0121	0,0078	0,0027	0,0097	0,0060
C(8)	0,0113	0,0115	0,0085	0,0022	0,0101	0,0039
C(9)	0,0105	0,0094	0,0064	-0,0001	0,0070	0,0004
O(1)	0,0160	0,0179	0,0076	0,0152	0,0113	0,0028
O(2)	0,0136	0,0147	0,0075	0,0108	0,0096	0,0058
C(10)	0,0084	0,0105	0,0068	0,0019	0,0057	0,0019
O(3)	0,0140	0,0133	0,0087	-0,0084	0,0093	-0,0037
O(4)	0,0150	0,0137	0,0090	-0,0056	0,0134	0,0008

Tabelle 5. *Eigenwerte der Temperaturfaktortensoren und isotrope Temperaturfaktoren*

	<i>cis</i> -Isomeres				<i>trans</i> -Isomeres			
	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B$
C(1)	2,6	2,7	4,0	3,09	2,0	3,6	4,5	3,35
C(2)	2,1	2,8	4,2	3,05	2,1	3,4	4,9	3,45
C(3)	2,7	2,7	6,4	3,93	2,8	4,6	8,8	5,39
C(4)	3,0	4,1	8,3	5,12	2,7	6,9	8,7	6,10
C(5)	2,5	5,1	7,2	4,95	2,7	7,6	10,7	7,00
C(6)	3,1	4,8	8,2	5,40	2,7	5,0	14,3	7,36
C(7)	2,5	4,5	7,3	4,76	3,0	6,7	11,3	7,01
C(8)	2,7	3,3	5,8	3,94	2,5	5,3	6,2	4,68
C(9)	2,7	2,8	4,6	3,36	2,4	3,0	5,1	3,50
C(10)	2,8	2,9	4,1	3,29	2,1	3,4	5,1	3,50
O(1)	2,4	4,0	8,7	5,03	3,9	4,2	6,0	4,70
O(2)	2,9	3,1	7,2	4,42	3,0	4,7	5,8	4,52
O(3)	3,1	3,9	6,8	4,58	2,2	5,0	6,3	4,51
O(4)	2,5	4,3	7,2	4,66	3,2	4,4	7,4	5,03

Tabelle 6. *Berechnete Wasserstoffkoordinaten*Annahmen: Bindungslänge C–H = 1,1 Å; Bindungswinkel H–C–H = 106°; lokale  $C_{2v}$ -Symmetrie

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(1)	0,607	0,400	0,397	H(8)	0,741	0,819	0,487
H(2)	0,597	0,389	0,398	H(9)	0,690	0,777	0,298
H(3)	0,854	0,403	0,574	H(10)	0,607	0,611	0,333
H(4)	0,717	0,362	0,632	H(11)	0,858	0,636	0,254
H(5)	0,747	0,638	0,641	H(12)	0,717	0,518	0,202
H(6)	0,602	0,601	0,534	H(13)	0,924	0,459	0,426
H(7)	0,871	0,686	0,488	H(14)	0,927	0,375	0,292

Tabelle 7. *Bindungslängen in Å*  
(Standardabweichungen  $\times 10^3$ )

C(1)-C(2)	1,547 (4)	C(6)-C(7)	1,499 (6)	C(9)-O(1)	1,309 (4)
C(2)-C(3)	1,540 (5)	C(7)-C(8)	1,532 (5)	C(9)-O(2)	1,221 (4)
C(3)-C(4)	1,530 (5)	C(8)-C(1)	1,551 (5)	C(2)-C(10)	1,511 (4)
C(4)-C(5)	1,536 (6)			C(10)-O(3)	1,313 (4)
C(5)-C(6)	1,512 (6)	C(1)-C(9)	1,502 (4)	C(10)-O(4)	1,231 (4)

Tabelle 8. *Bindungswinkel (und Standardabweichungen) in Grad*

C(8)-C(1)-C(2)	114,2	(0,3)	C(2)-C(10)-O(3)	114,7	(0,3)
C(8)-C(1)-C(9)	107,8	(0,3)	C(2)-C(10)-O(4)	123,3	(0,4)
C(2)-C(1)-C(9)	110,2	(0,3)	C(3)-C(10)-O(4)	121,9	(0,4)
C(1)-C(9)-O(1)	114,6	(0,3)	C(2)-C(3)-C(4)	115,5	(0,4)
C(1)-C(9)-O(2)	123,0	(0,4)	C(3)-C(4)-C(5)	118,3	(0,4)
O(1)-C(9)-O(2)	122,4	(0,4)	C(4)-C(5)-C(6)	115,9	(0,5)
C(1)-C(2)-C(3)	115,0	(0,3)	C(5)-C(6)-C(7)	118,1	(0,5)
C(1)-C(2)-C(10)	110,8	(0,3)	C(6)-C(7)-C(8)	119,9	(0,4)
C(3)-C(2)-C(10)	112,7	(0,3)	C(7)-C(8)-C(1)	117,3	(0,4)

Tabelle 9. *Torsionswinkel in Grad*

C(7)-C(8)-C(1)-C(2)	-60,1	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	38,0	C(1)-C(2)-C(10)-O(3)	-33,2
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	-48,2	C(6)-C(7)-C(8)-C(1)	68,8	C(3)-C(2)-C(10)-O(3)	-163,7
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	104,8	C(8)-C(1)-C(9)-O(1)	-66,6	C(1)-C(2)-C(10)-O(4)	150,7
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-67,4	C(2)-C(1)-C(9)-O(1)	168,2	C(3)-C(2)-C(10)-O(4)	20,2
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	65,7	C(8)-C(1)-C(9)-O(2)	112,8	C(10)-C(2)-C(1)-C(9)	-56,0
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-96,1	C(2)-C(1)-C(9)-O(2)	-12,4		

Tabelle 10. *Experimentelle Ringparameter und das von BIXON & LITSON [11] berechnete Modell*  
 Chiralität und Numerierung der C-Atome in der Cyclooctan-1,2-*trans*-dicarbonsäure wurden für Tab. 10 und Tab. 11 derjenigen der Cyclooctan-1,2-*cis*-dicarbonsäure angepasst.

	Cyclooctan-1,2- <i>cis</i> -dicarbonsäure	Modell	Cyclooctan-1,2- <i>trans</i> -dicarbonsäure
Numerierung der Atome	C(8) $\frac{-C(7)-C(6)-C(5)-C(4)}{-C(1)-C(2)-C(3)-C(9) C(10)}$	C(8) $\frac{-C(7)-C(6)-C(5)-C(4)}{-C(1)-C(2)-C(3)-C(9)}$	C(8) $\frac{C(7)-C(6)-C(5)}{C(1)-C(2)-C(3)} C(4)-C(10)$
Bindungslängen (Å)	$\frac{1,532 \ 1,499 \ 1,512 \ 1,536}{1,551 \ 1,547 \ 1,540 \ 1,530}$	$\frac{1 \ 1 \ 1 \ 1}{1 \ 1 \ 1 \ 1}$	$\frac{1,502 \ 1,547 \ 1,535 \ 1,551}{1,498 \ 1,527 \ 1,554 \ 1,531}$
Bindungswinkel (°)	$\frac{117,3 \ 119,9 \ 118,1 \ 115,9}{114,2 \ 115,0 \ 115,5} \ 118,3$	$\frac{116 \ 116 \ 114 \ 114}{116 \ 115 \ 113} \ 115$	$\frac{118,2 \ 118,3 \ 115,6 \ 115,4}{117,3 \ 115,0 \ 112,7} \ 115,1$
Torsionswinkel (°)	$\frac{68,8 \ 38,0 - 96,1 \ 65,7}{-60,1 - 48,2 \ 104,8 - 67,4}$	$\frac{64 \ 44 - 106 \ 72}{-64 - 46 \ 105 - 70}$	$\frac{63,0 \ 43,4 - 100,9 \ 70,3}{-62,0 - 46,8 \ 105,9 - 70,8}$

Tabelle 11. Vergleich der experimentellen Ringparameter mit verschiedenen Modellen

a) Bindungswinkel im Ring						
	I	II	III	IV	V	VI
C(8)	118,2	117,3	115,2	114,4	116,0	117,8
C(1)/C(7)	117,8	117,1	114,3	114,0	116,0	117,5
C(2)/C(6)	115,3	116,6	113,5	109,6	114,5	116,0
C(3)/C(5)	114,0	115,7	114,3	117,4	113,5	114,9
C(4)	115,1	118,3	115,2	125,3	115,0	116,7
b) Torsionswinkel im Ring						
	I	II	III	IV	V	VI
C(8)-C(1)/C(8)-C(7)	62,5	64,5	63,4	73,3	64,0	63,5
C(1)-C(2)/C(7)-C(6)	45,1	43,1	44,4	44,8	45,0	44,1
C(2)-C(3)/C(6)-C(5)	103,4	100,5	105,2	95,2	105,5	102,0
C(3)-C(4)/C(5)-C(4)	70,5	66,6	68,6	49,4	71,0	68,6

I	Cyclooctan-1,2- <i>trans</i> -dicarbonsäure	IV	Berechnungen von WIBERG [12]
II	Cyclooctan-1,2- <i>cis</i> -dicarbonsäure	V	Berechnungen von BIXON & LIFSON [11]
III	Berechnungen von HENDRICKSON [10]	VI	aus <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Isomerem gemittelte Werte

*Diskussion.* Unsere RÖNTGEN-Analyse hat gezeigt, dass der Ring der Cyclooctan-1,2-*cis*-dicarbonsäure-Molekel im Kristall, wie beim *trans*-Isomeren, in einer approximativ spiegelsymmetrischen Wanne-Sessel-Konformation vorliegt (Fig. 1). Die im wesentlichen gleiche Konformation weisen die Achtringe in 3,6-spiro-dicyclooctylen-1,2,4,5-tetraoxacyclohexan [6] und in einigen Naturprodukten auf [7], wobei letztere aber hochkondensierte Ringsysteme enthalten. Vor kurzem wurden auch die NMR.-Spektren von deuterierten Cyclooctanen im Sinne der gleichen Konformation interpretiert [8]. Da keine andere Konformation eines Cyclooctanringes eindeutig nachgewiesen wurde<sup>1)</sup>, scheint es gerechtfertigt, die spiegelsymmetrische Konformation vorläufig als die stabile Form des Cyclooctanringes anzusehen. Die semiempirischen Rechnungen von HENDRICKSON [10] und von BIXON & LIFSON [11] bevorzugen eine spiegelsymmetrische Konformation um 1–2 kcal/mol.

Trotz der allgemeinen Ähnlichkeit der gefundenen Ringkonformationen der kristallinen *cis*- bzw. *trans*-Isomeren treten gewisse Unterschiede auf, die mit den verschiedenen Stellungen der Carboxylsubstituenten einerseits und mit den teils packungsbedingten Temperaturbewegungen andererseits zusammenhängen könnten.

Im kristallinen *trans*-Isomeren sitzen beide Carboxylgruppen am Kronenende des Ringes, eine davon in der approximativen Spiegelebene. Im kristallinen *cis*-Isomeren dagegen sitzen die Substituenten näher beim Sattelende des Rings und auf der gleichen Seite der approximativen Spiegelebene. Es läge somit nahe, zu erwarten, dass die Abweichung der Ringtopographie von exakter Spiegelsymmetrie im *cis*-Isomeren

<sup>1)</sup> Während der Niederschrift dieses Manuskripts ist von FERGUSON *et al.* [9] festgestellt worden, dass für *trans-cis-trans*-1,2,5,6-Tetrabromcyclooctan eine verdrehte Kronenkonformation im Kristall vorliegt.

Tabelle 12. Beobachtete Strukturamplituden ( $100 \cdot F$ ) und ihre Standardabweichungen ( $100 \cdot \sigma(F)$ )

Mit \* bezeichnete Strukturamplituden haben Werte zwischen 2 und 4 Sigma.

-8	-10	-0	406	71	1	1	10	1234	42	1	6	3	188	75*	2	5	-8	494	54	3	3	-8	1349	44				
-8	-10	-0	1973	46	1	1	12	921	47	1	8	2	1409	44	2	5	-7	933	45	3	3	-7	1497	43				
-8	-10	-0	882	45	1	1	13	270	84*	1	8	1	956	44	2	5	-6	389	54	3	3	-7	1832	58				
-8	-10	-0	6284	80	1	1	13	453	57	1	8	-8	210	43	2	5	-5	1091	41	3	3	-7	3182	93				
-8	-10	-0	75	44	1	1	14	75	44	1	8	-1	137	78*	2	5	-4	137	78*	3	3	-7	276	45				
-8	-10	-1	1051	21	1	1	10	243	64*	1	8	-3	1264	43	2	5	-3	1588	32	3	3	-2	1228	31				
-8	-10	-1	3492	48	1	1	2	9	362	48	1	8	-4	181	78*	2	5	-1	630	39	3	3	-2	2142	40			
-8	-10	-1	723	25	1	1	2	6	838	37	1	8	-5	752	44	2	5	-0	283	55	3	3	-1	3228	61			
-8	-10	-1	2232	41	1	1	2	7	154	67*	1	8	-6	678	46	2	5	1	855	37	3	3	1	1709	37			
-8	-10	-1	1204	58	1	1	2	6	1933	38	1	8	-6	517	54	2	5	2	857	39	3	3	2	190	54*			
-8	-10	-1	1486	42	1	1	2	8	1849	58	1	8	-7	242	78*	2	5	3	352	51	3	3	3	5	708	39		
-8	-10	-1	354	65	1	1	2	4	2807	46	1	9	-6	386	99	2	5	4	1076	41	3	3	4	6	1603	41		
-8	-10	-1	374	58	1	1	2	3	2028	36	1	9	-5	299	68	2	5	5	912	49	3	3	5	7	192	39		
-8	-10	-1	1398	63	1	1	2	2	2670	41	1	9	-4	227	75*	2	5	6	1212	45	3	3	6	8	490	46		
-8	-10	-1	315	59	1	1	2	-0	2403	36	1	9	-1	669	45	2	5	8	419	62	3	3	7	9	449	52		
-8	-10	-1	530	54	1	1	2	-1	4404	54	1	9	-1	274	67	2	5	10	424	63	3	3	8	10	335	59		
-8	-10	-1	613	48	1	1	2	-2	2066	34	1	9	2	331	64	2	5	10	322	79	3	3	10	10	451	61		
-8	-10	-1	278	50	1	1	2	3	912	23	1	9	3	842	52	2	5	8	118	76	3	3	12	12	288	60*		
-8	-10	-1	713	40	1	1	2	-4	1988	36	1	9	4	740	48	2	5	6	7	400	65	3	3	10	10	356	74	
-8	-10	-1	2199	38	1	1	2	-5	151	48*	1	10	4	218	83*	2	5	6	428	59	3	3	4	8	289	79*		
-8	-10	-1	2182	43	1	1	2	-6	389	33	1	10	4	312	87	2	5	6	312	87	3	3	7	9	1392	46		
-8	-10	-1	3254	51	1	1	2	-7	318	40	1	10	2	186	89*	2	5	6	2	682	44	3	3	4	6	979	43	
-8	-10	-1	2358	39	1	1	2	-8	187	40	1	10	2	185	85*	2	5	6	1	911	42	3	3	4	6	102	79*	
-8	-10	-1	3270	44	1	1	2	-9	1146	39	1	10	-1	253	77*	2	5	6	-0	382	52	3	3	4	4	373	46	
-8	-10	-1	3436	46	1	1	2	-10	893	40	1	11	-0	308	67	2	5	6	-1	863	41	3	3	4	4	2	1815	42
-8	-10	-1	1841	46	1	1	2	-11	1182	43	1	11	-0	372	67	2	5	6	-2	848	43	3	3	4	4	-2	241	77
-8	-10	-1	111	57	1	1	3	-13	284	72*	1	11	-0	-2	4484	94	2	6	-4	1844	49	3	3	4	-2	1412	37	
-8	-10	-1	235	70*	1	1	3	-13	1097	46	1	1	2	5129	63	2	6	-5	747	46	3	3	4	-3	1870	42		
-8	-10	-1	329	68	1	1	3	-13	282	59	1	1	2	5129	63	2	6	-6	-8	892	45	3	3	4	-4	1118	37	
-8	-10	-1	564	55	1	1	3	-9	681	41	2	1	1	8297	95	2	6	-10	428	67	3	3	4	-4	7	944	42	
-8	-10	-1	306	72*	1	1	3	-9	811	37	2	1	-1	8661	79	2	6	-11	429	75	3	3	4	-11	504	64		
-8	-10	-1	259	72*	1	1	3	-9	809	32	3	1	1	7448	85	2	6	-8	849	43	3	3	4	-12	4	102	79*	
-8	-10	-1	218	81*	1	1	3	-4	1234	35	2	1	-0	12	1492	55	2	7	-6	392	65	3	3	4	-13	227	107*	
-8	-10	-1	858	81	1	1	3	-4	483	31	2	1	-0	12	1492	55	2	7	-5	467	55	3	3	4	-13	313	75*	
-8	-10	-1	133	100	99*	1	3	-4	1011	30	2	1	-0	8	1548	44	2	7	-4	462	54	3	3	5	-11	303	79*	
-8	-10	-1	294	72	1	3	-3	3001	47	2	1	1	1	514	40	2	7	-3	1308	47	3	3	5	-10	811	52		
-8	-10	-1	189	80	79*	1	3	-3	1107	37	2	1	1	780	37	2	7	-2	1135	47	3	3	5	-10	1500	60*		
-8	-10	-1	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5	-10	1434	49	
-8	-10	-1	154	301	75	1	3	-3	1361	30	2	1	-0	2	1741	49	2	7	-1	1741	49	3	3	5				

4	1	-7	1429	42	4	8	-7	796	61	5	7	4	216	99	6	6	3	324	89	7	6	5	338	92		
4	1	-7	1804	41	4	8	-7	348	82	5	7	3	221	84	6	6	2	741	33	7	6	5	338	92		
4	1	-5	358	37	4	9	-2	328	81	5	7	1	263	80	6	6	1	411	72	7	6	5	232	83		
4	1	-4	2370	45	4	9	-2	254	89	5	7	0	202	56	6	6	0	1048	45	7	6	5	193	88		
4	1	-2	2549	33	4	9	-2	74	82	5	7	0	282	56	6	6	-1	1248	45	7	6	5	193	88		
4	1	-1	1698	30	4	10	-1	318	94	5	7	-3	1592	90	6	6	-2	1033	46	7	6	5	283	89		
4	1	0	4911	36	4	10	-1	316	101	5	7	-4	119	83	6	6	-3	1132	46	7	6	5	283	89		
4	1	2	1423	33	4	10	-1	743	83	5	7	-9	314	75	6	6	-4	1066	47	7	6	5	215	89		
4	1	3	5478	30	4	10	-1	3284	84	5	7	-10	3284	84	6	6	-5	1126	47	7	6	5	283	89		
4	1	4	291	97	5	0	-8	1360	42	5	7	-8	383	74	6	6	-6	936	97	7	6	5	215	103		
4	1	6	566	46	5	0	-6	3536	97	5	7	-10	314	89	6	6	-7	331	94	7	6	5	296	90		
4	1	7	241	75	5	0	-10	2924	47	5	7	-8	438	78	6	6	-8	938	95	7	6	5	215	103		
4	1	8	324	73	5	0	-2	568	17	5	8	-9	270	100	6	6	-9	482	99	7	6	5	291	98		
4	1	11	459	75	5	0	-2	613	26	5	8	-7	221	107	6	6	-10	543	83	7	6	5	270	78		
4	1	12	233	109	5	0	-2	794	20	5	8	-4	103	83	6	6	-11	400	59	7	6	5	270	78		
4	2	10	261	93	5	0	-4	1192	36	5	8	-3	824	93	6	6	-12	784	31	7	6	5	425	66		
4	2	9	102	87	5	0	-4	1774	41	5	8	-2	474	109	6	6	-13	878	71	7	6	5	291	98		
4	2	6	941	55	5	0	-6	604	55	5	8	0	422	70	6	6	-14	521	38	7	6	5	310	74		
4	2	7	2024	53	5	0	-2	1039	89	5	8	2	344	76	6	6	-15	389	70	7	6	5	291	98		
4	2	4	1769	43	5	1	8	508	67	5	8	3	286	88	6	6	-16	241	98	7	6	5	273	94		
4	2	3	1761	41	5	1	8	703	92	5	8	4	491	89	6	6	-17	258	99	7	6	5	293	94		
4	2	2	311	41	5	1	7	95	2	5	9	1	841	95	6	6	-18	223	102	7	6	5	281	86		
4	2	1	443	31	5	1	6	885	44	5	9	1	576	63	6	6	-19	389	59	7	6	5	275	88		
4	2	-2	887	28	5	1	4	1695	42	5	9	10	-1	238	108	6	6	-20	350	73	7	6	5	370	68	
4	2	-1	2343	40	5	1	3	891	33	5	10	1	513	78	6	6	-21	487	64	7	6	5	398	78		
4	2	0	195	28	5	1	2	468	32	5	10	-2	268	82	6	6	-22	288	89	7	6	5	350	77		
4	2	-3	1968	38	5	1	1	890	10	5	10	-8	689	52	6	6	-23	221	102	7	6	5	398	77		
4	2	-4	786	31	5	1	-1	2347	36	5	10	-6	414	36	6	6	-24	421	72	7	6	5	227	102		
4	2	-5	311	41	5	1	-2	1364	27	6	-3	4	323	67	6	6	-25	619	67	7	6	5	338	87		
4	2	-6	2832	52	5	1	-3	1938	30	6	-8	2	2640	42	6	6	-26	-3	398	84	7	6	5	222	102	
4	2	-7	995	39	5	1	-4	1026	29	6	-10	-2	3780	54	6	6	-27	315	89	7	6	5	141	74		
4	2	-8	827	47	5	1	-5	2910	49	6	-12	-12	222	100	6	6	-28	189	12	7	6	5	141	74		
4	2	-9	1291	47	5	1	-6	899	36	6	-14	-6	1612	40	6	6	-29	1	636	66	7	6	5	1341	89	
4	2	-10	1291	47	5	1	-7	107	40	6	-16	-1	1097	64	6	6	-30	-1	726	67	7	6	5	468	77	
4	2	-12	331	82	5	1	-9	376	57	6	-18	-10	1619	92	7	-10	8	787	94	8	6	5	-12	923	54	
4	2	-13	380	78	5	1	-10	1189	47	6	-20	-12	768	68	7	-10	6	704	46	8	6	5	-10	330	64	
4	2	-12	985	78	5	1	-11	882	43	6	-22	-14	158	4	7	-12	4	376	82	8	6	5	-8	674	42	
4	2	-10	623	56	5	1	-13	295	94	6	-24	-13	362	81	7	-10	2	1249	34	8	6	5	-8	846	27	
4	2	-9	993	40	5	1	-11	1740	94	6	-26	-12	222	100	7	-10	-6	1889	37	8	6	5	-8	846	27	
4	2	-8	312	25	5	1	-9	919	93	6	-28	-11	374	11	7	-12	6	210	27	8	6	5	-8	618	37	
4	2	-4	1093	35	5	2	-9	1824	46	6	-30	-9	1161	44	7	-10	-6	331	38	8	6	5	-8	661	59	
4	2	-3	644	33	5	2	-8	1337	47	6	-32	-8	747	10	7	-12	-8	848	38	8	6	5	-8	661	59	
4	2	-2	521	33	5	2	-7	394	49	6	-34	-7	336	56	7	-10	-10	598	53	8	6	5	-8	224	108	
4	2	-1	3668	96	5	2	-5	2632	48	6	-36	-6	498	31	7	-12	-14	433	87	8	6	5	-8	183	90	
4	2	0	2508	73	5	2	-4	884	30	6	-38	-5	2940	47	7	-14	-20	289	90	8	6	5	-8	253	99	
4	2	1	2729	90	5	2	-3	1532	41	6	-40	-4	1284	94	7	-16	-24	332	39	8	6	5	-8	253	99	
4	2	2	671	42	5	2	-2	916	27	6	-42	-3	1047	45	7	-18	-28	440	53	8	6	5	-8	1335	51	
4	2	3	1300	46	5	2	-1	799	26	6	-44	-2	1931	46	7	-20	-32	1447	45	8	6	5	-8	1415	39	
4	2	4	395	45	5	2	0	325	33	6	-46	-1	1548	14	7	-22	-36	1798	14	8	6	5	-8	1415	39	
4	2	5	732	53	5	2	1	1261	32	6	-48	1	2	951	32	7	-24	-40	1998	30	8	6	5	-8	1739	38
4	2	6	304	78	5	2	2	706	2	6	-50	2	358	44	7	-26	-44	2319	14	8	6	5	-8	1494	38	
4	2	7	564	64	5	2	3	998	36	6	-52	3	400	45	7	-28	-48	2849	30	8	6	5	-8	2104	61	
4	2	8	226	108	5	2	4	372	48	6	-54	4	579	42	7	-30	-52	331	39	8	6	5	-8	276	66	
4	2	9	250	112	5	2	5	1483	48	6	-56	5	838	48	7	-32	-56	398	38	8	6	5	-8	361	69	
4	2	10	514	105	5	2	6	693	47	6	-58	6	1177	50	7	-34	-60	473	39	8	6	5	-8	441	90	
4	2	11	398	75	5	2	7	877	49	6	-60	7	1637	57	7	-36	-64	571	39	8	6	5	-8	489	63	
4	2	12	93	3	5	2	8	349	7	6	-62	8	232	7	7	-38	-68	681	39	8	6	5	-8	589	63	
4	2	13	495	66	5	2	11	261	109	6	-64	9	1107	99	7	-40	-72	811	36	8	6	5	-8	289	90	
4	2	14	1297	41	5	2	12	166	109	6	-66	10	491	64	7	-42	-76	941	36	8	6	5	-8	314	102	
4	2	15	1380	41	5	2	13	379	78	6	-68	11	2	475	51	7	-44	-80	1079	36	8	6	5	-8	249	83
4	2	16	2033	45	5	2	14	5	797	44	6	-70	4	336	92	7	-46	-84	1207	36	8	6	5	-8	290	47
4	2	17	2156	41	5	2	15	4	123	73	6	-72	5	1168	82	7	-48	-88	1343	36	8	6	5	-8	369	44
4	2	18	692	36	5	2	16	3	125	40	6	-74	6	263	68	7	-50	-92	1507	36	8	6	5	-8	467	48
4	2	19	218	30	5	2	17	147	77	6	-76	7	358	78	7	-52	-96	1687	36	8	6	5	-8	1007	38	
4	2	20	1386	39	5	2	18	2	1076	33	6	-78	8	220	82	7	-54	-100	1887	36	8	6	5	-8	2873	51
4	2	21	986	41	5	2	19	1	379	36	6	-80	9	303	37	7	-56	-104	2107	36	8	6	5	-8	793	30
4	2	22	237	64	5	2	20	0	124	37	6	-82	10	408	34	7	-58	-108	2357	36	8	6	5	-8	389	39
4	2	23	564	45	5	2	21	1	1322	35	6	-84	11	544	39	7	-60	-112	2637	36	8	6	5	-8	493	31
4	2	24	97	812	45	5	2	1894	44	6	-86	12	779	58												

grösser ist als im *trans*-Isomeren, was laut der Gegenüberstellung in Tabelle 10 tatsächlich der Fall ist.

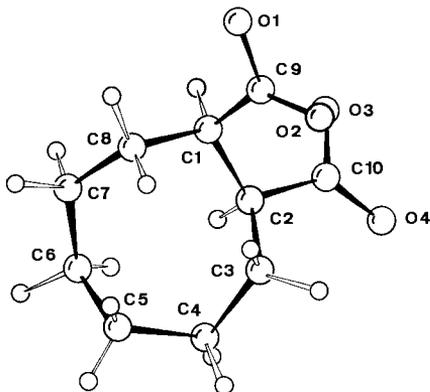


Fig. 1. Darstellung der Molekel, bezogen auf die beste Ebene durch die acht Ringatome

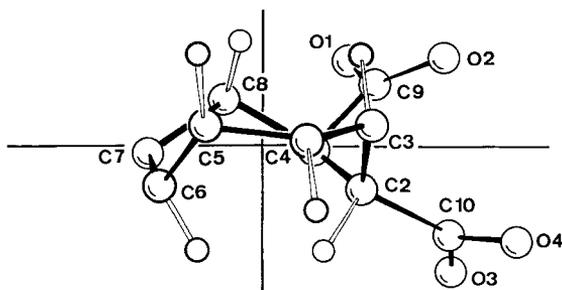


Fig. 1 a. Darstellung der Molekel (nur mit den intraannularen Wasserstoffatomen) in Richtung der besten Ebene durch die acht Ringatome

Bei beiden Verbindungen zeigen die gefundenen Ringparameter ausserdem ein systematisches Verhalten. Die Bindungswinkel im Ring werden grösser, die Bindungslängen werden kleiner, je weiter sie von den Substituenten entfernt sind. In beiden Fällen finden sich die kürzesten beobachteten Ringbindungenlängen (1,498 und 1,502 Å im *trans*-Isomeren und 1,499 Å im *cis*-Isomeren) den substituierten Ringgliedern gegenüber. Sie verbinden ausserdem Atome mit sehr grossen Bindungswinkeln (117,3°, 118,3°, 118,2° im *trans*-Isomeren und 119,9°, 118,1° im *cis*-Isomeren). Die Temperaturfaktorparameter aus beiden Analysen zeigen ein paralleles Verhalten (Tab. 5). Die Untersuchung einer linearen Abhängigkeit der Bindungswinkel  $\theta_i$  von den entsprechenden isotropen Temperaturfaktorparametern  $B_i$  ergibt die folgenden Funktionen und Korrelationskoeffizienten ( $r$ ):

$$\begin{aligned} \theta &= 109,93 + 1,083 B & r &= 0,895 & \text{im } \textit{trans}\text{-Isomeren} \\ \theta &= 110,00 + 1,580 B & r &= 0,741 & \text{im } \textit{cis}\text{-Isomeren} \end{aligned}$$

Es ist bekannt, dass Rotations-(und Torsions-)Schwingungen Bindungslängen zu kurz und Bindungswinkel zu gross erscheinen lassen [13]. Um diese Verzerrungen zu korrigieren, müssen nicht nur die anisotropen Temperaturfaktorparameter bekannt sein, sondern auch die Phasenbeziehungen zwischen den oszillierenden Teilchen, die aber nicht zugänglich sind. Unter der Voraussetzung eines starren Körpers (Phasen-

differenzen innerhalb des starren Körpers gleich Null) ist die Analyse der anisotropen Temperaturfaktorparameter anhand translatorischer und rotatorischer Komponenten allerdings möglich [14], doch scheint eine solche Voraussetzung im Falle von Molekeln (wie den hier vorliegenden) mit aktiven Torsionsschwingungen äusserst fragwürdig. Aber auch ohne ein exaktes Modell steht es doch fest, dass die systematische Bindungslängenverkürzung bzw. Bindungswinkelvergrösserung (berechnet aus den mittleren, gefundenen Atomlagen) von der Temperaturbewegung herrühren und nicht ganz echt sind. Ein Teil der Schwankungen zwischen den einzelnen Winkeln dürfte jedoch echt sein, da es keinen Grund zur Annahme gibt, die Winkel seien alle gleich. Die systematischen, temperaturbewegungsbedingten Abweichungen sind jedoch so gross, dass sie die echten Abweichungen überdecken<sup>2)</sup>. Die Annahme, dass der wirkliche mittlere Winkel in den beiden Ringen  $110^\circ$  betrage (Extrapolation auf  $B = 0$ ), ist sicher nicht gerechtfertigt, da die translatorische Komponente der Temperaturbewegung zwar zu  $B$  beiträgt, aber keinen Einfluss auf die mittleren Atomlagen hat. Die mittlere translatorische Komponente beträgt ungefähr  $B_t \sim 3 \text{ \AA}^2$  (Tab. 5). Dieser Wert führt zu einem mittleren Winkel von  $113\text{--}114^\circ$ , dem aber nur wenig Genauigkeit und Bedeutung beizumessen ist.

Die Konformation der Carboxylgruppen im *cis*-Isomeren ist ähnlich derjenigen im *trans*-Isomeren und in Cyclohexancarbonsäuren [1] [18]. Die C=O-Bindungen sind perisynplanar zu einer C–C-Bindung im Ring und zugleich ungefähr senkrecht zur zweiten C–C-Bindung im Ring. Die Torsionswinkel (C(2)–C(1)–C(9)=O(2)) und (C(3)–C(2)–C(10)=O(4)) betragen  $-12,4^\circ$  und  $20,2^\circ$  (Fig. 2). Der kürzeste O ... O-Abstand ist derjenige zwischen einem Oxo-Sauerstoff der einen und einem Hydroxyl-Sauerstoff der andern Carboxylgruppe; er beträgt  $3,42 \text{ \AA}$ . In der *trans*-Säure beträgt er  $3,13 \text{ \AA}$  und besteht zwischen zwei Oxo-Sauerstoffatomen. Die Wechselwirkungen zwischen den vicinalen Carboxylgruppen sind im *cis*-Isomeren daher eher kleiner als im *trans*-Isomeren. In beiden kristallinen Verbindungen sind intramolekulare Wasserstoffbrücken überhaupt nicht vorhanden. Vielmehr bilden die Carboxylgruppen intermolekulare Wasserstoffbrücken, und zwar zu *zwei* Nachbarmolekeln.

Die intermolekulare Verknüpfung im *cis*-Isomeren ist einfacher als im *trans*-Isomeren (Fig. 3). Beide Carboxylgruppen sind über Inversionszentren mit je einer benachbarten Molekel verbunden. So ergeben sich in der  $a$ -Richtung verlaufende Ketten, die im Vergleich zum *trans*-Isomeren ziemlich gestreckt sind. Eine davon läuft in der Einheitszelle über die Punkte  $(0,0,0)$ ,  $(\frac{1}{2},0,0)$  und  $(1,0,0)$ , die andere über  $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$  und  $(1,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ . Die grössten Eigenvektoren ( $B_{33}$ ) der Temperaturfaktortensoren in Fig. 5 verlaufen etwa parallel. Ihre Richtung entspricht ungefähr der  $x$ -Achse des Kristalls. Aus Fig. 5 und Tab. 5 kann weiter entnommen werden,

<sup>2)</sup> Wir haben auch die Ring-Bindungswinkel in einigen Cyclodecanderivaten auf ihre Abhängigkeit von den Temperaturfaktorparametern geprüft:

Aminocyclodecan-hydrochlorid [15]:  $\theta = 112,31 + 1,227 B$ ;  $r = 0,407$ .

1,6-*cis*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid [16]:  $\theta = 114,19 + 0,907 B$ ;  $r = 0,135$ .

1,1,5,5-Tetramethylcyclodecan-8-carbonsäure [17]:  $\theta = 100,20 + 2,954 B$ ;  $r = 0,974$ .

In den beiden ersten Fällen ist die Korrelation so schlecht, dass die grösseren Winkel (bis etwa  $120^\circ$ ) nicht dem Einfluss der Temperaturbewegungen zuzuschreiben sind, sondern wahrscheinlich echt sind. Im letzteren Fall kann die gefundene Struktur als eine ungeordnete Überlagerung von *zwei* Konformationen des Rings erklärt werden und lässt deshalb keinen weiteren Schluss zu.

dass die Bewegung der Molekel grösstenteils in Einklang steht mit einer Oszillation des Cyclooctanrings um eine Achse, die ungefähr durch die Atome C(1)–C(2) verläuft. Im *trans*-Isomeren dagegen stehen die Formen der Temperaturfaktor-Ellipsoide

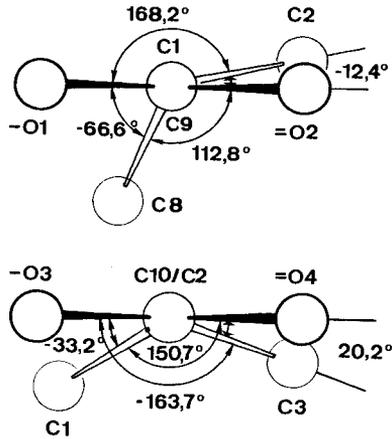


Fig. 2. Anordnung der Carboxylgruppen in bezug auf den Ring  
 Carboxylgruppe am Atom C(1), dargestellt entlang der Bindung C(9)–C(1)      Carboxylgruppe am Atom C(2), dargestellt entlang der Bindung C(10)–C(2)

(Fig. 6) etwa in Einklang mit einer Oszillation des Ringes um eine Achse senkrecht zu C(1)–C(2). Diese Unterschiede dürften mit der verschiedenen Packung zusammenhängen.

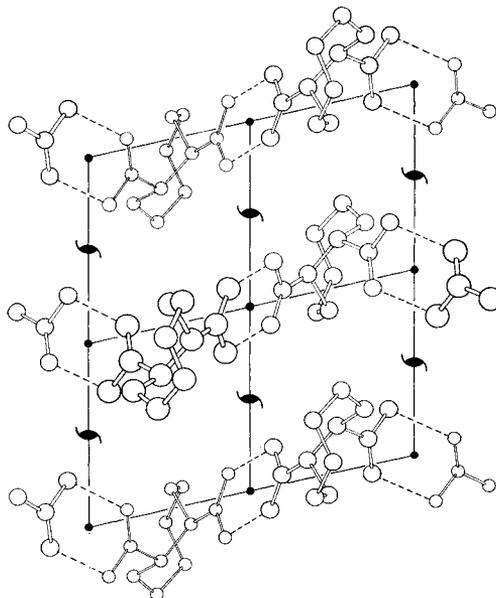


Fig. 3. Packung der Molekeln in der Einheitszelle; Projektion entlang der *b*-Achse



wert für die Bindungswinkel beträgt aber  $112^\circ$ . In Kolonne VI, Tab. 11, sind die Mittelwerte aus den beiden Kristallstrukturanalysen unter Berücksichtigung einer Spiegelebene zusammengestellt. Diese Mittelwerte sind systematisch grösser als die entsprechenden Modellwerte. Die Temperaturbewegung als eine mögliche Ursache dieser Erscheinung ist weiter oben diskutiert.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. DOBLER, J. D. DUNITZ & A. MUGNOLI, *Helv.* **49**, 2492 (1966).
- [2] U. W. ARNDT & D. C. PHILLIPS, *Acta crystallogr.* **14**, 807 (1961).
- [3] A. J. C. WILSON, *Nature* **150**, 152 (1942).
- [4] J. KARLE & H. HAUPTMANN, *Acta crystallogr.* **3**, 181 (1950); M. DOBLER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **48**, 1429 (1965).
- [5] P. R. PINNOCK, C. A. TAYLOR & H. LIPSON, *Acta crystallogr.* **9**, 175 (1956).
- [6] P. GROTH, *Acta chem. scand.* **19**, 1497 (1965).
- [7] M. SHIRO, T. SATO, N. KOYAMA, Y. MAKI, K. NAKANISHI & S. UVEO, *Chem. Commun.* **1966**, 97; M. DOBLER & B. DÜRR, unveröffentlichte Arbeit.
- [8] F. A. L. ANET & M. ST. JACQUES, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2585 (1966).
- [9] G. FERGUSON, D. D. McNICOL, W. OBERHÄNSLI, R. A. RAPHAEL & J. A. ZABKIEWICZ, *Chem. Commun.* **1968**, 103.
- [10] J. B. HENDRICKSON, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4854 (1964).
- [11] M. BIXON & S. LIPSON, *Tetrahedron* **23**, 769 (1967).
- [12] K. B. WIBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1070 (1965).
- [13] W. R. BUSING & H. R. LEVY, *Acta crystallogr.* **17**, 142 (1964).
- [14] D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta crystallogr.* **9**, 754 (1956); C. S. PAWLEV, *ibid.* **20**, 631 (1966); V. SCHOMAKER & K. N. TRUEBLOOD, *ibid.* **21**, A 247 (1966).
- [15] H. MLADECK & W. NOWACKI, *Helv.* **47**, 1280 (1964).
- [16] J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Helv.* **44**, 2033 (1961).
- [17] J. D. DUNITZ & H. ESER, *Helv.* **50**, 1565 (1967).
- [18] J. D. DUNITZ & P. STRICKLER, *Tetrahedron Letters* **33**, 3933 (1966); P. GANIS, persönliche Mitteilung.

## 173. Die Fraktionierung von Serumproteinen mit flüssigen Phasenpaaren

4. Mitteilung [1]

### Die Gegenstromfraktionierung von $\gamma$ -Globulinen

von P. v. Tavel

THEODOR-KOCHER-Institut der Universität Bern

(11. VII. 68)

*Zusammenfassung.*  $\gamma$ -Globuline sind mit fast-kritischen flüssigen Phasenpaaren aus Diäthylenglykol-diäthyläther, Wasser, Magnesiumsulfat und Dinatriumglycerophosphat bei  $+1^\circ\text{C}$  mittels multiplikativer Gegenstromverteilung fraktioniert worden. Der mittlere Verteilungskoeffizient des  $\gamma$ -Globulingemischs ist vom pH und vom Mengenverhältnis Magnesiumsulfat/Dinatriumglycerophosphat abhängig. Er lässt sich auf einen für die multiplikative Verteilung günstigen Wert einstellen. Diese wurde in einer Verteilenzentrifuge vorgenommen, mit welcher die Phasen nach jeder Gleichgewichtseinstellung rasch getrennt werden können. Mit 40 Gefässen wurden über 200 Verteilungsschritte ausgeführt. Das  $\gamma$ -Globulin konnte reproduzierbar in eine Reihe von Fraktionen zerlegt werden, deren Verteilungskoeffizienten stetig bis über das 10fache ansteigen. Die Verteilungskoeffizienten entsprechen den für die Prozesse berechneten Werten. Die wegen ihrer