

Die Kristallstruktur und Konformation von 2,3-Bis-(*cis*-4-chlor-1-methylcyclohexyl)-*trans*-2-buten

VON DIETRICH MOOTZ

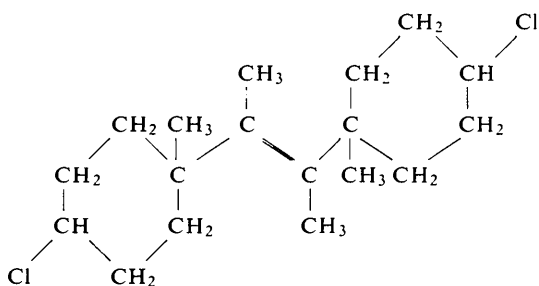
Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Institut für Molekulare Biologie, Biochemie
und Biophysik, 3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland

(Eingegangen am 7. August 1967)

The crystal structure of 2,3-bis-(*cis*-4-chloro-1-methylcyclohexyl)-*trans*-2-butene, $C_{18}H_{30}Cl_2$, has been determined from three-dimensional photographic X-ray diffraction data. The space group is $P\bar{1}$ with $a=17.316$, $b=7.497$, $c=8.723$ Å, $\alpha=95.61$, $\beta=121.47$, $\gamma=67.94^\circ$, and two molecules in the unit cell. The structure was solved by means of the Patterson function and the heavy atom method, and refined to an R value of 0.098 for 1719 observed independent reflexions. The hydrogen atoms were located by difference Fourier techniques. The molecule in the crystal presents a case of intramolecular conformational isomerism inasmuch as the two cyclohexane rings exhibit opposite chair forms.

Einleitung

Die Kristallstrukturanalyse von 2,3-Bis-(*cis*-4-chlor-1-methylcyclohexyl)-*trans*-2-buten



wurde durch ein Interesse an der molekularen Konformation veranlasst. Das Kohlenstoffgerüst dieser Substanz spielt eine wichtige Rolle bei den Versuchen von

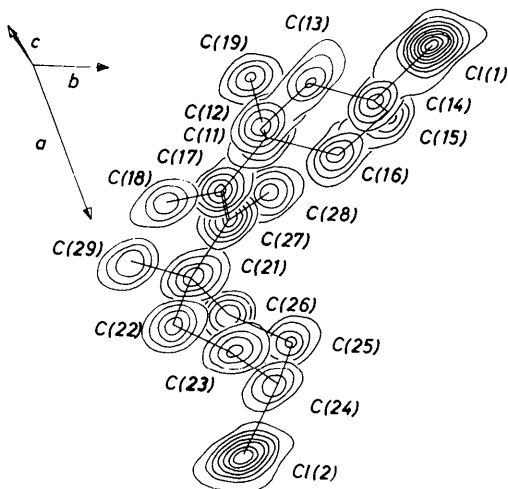


Fig. 1. Elektronendichtefunktion. Die Höhenlinien beginnen bei $2 \text{ e.}\text{Å}^{-3}$. Das Inkrement beträgt für die Kohlenstoffatome $1 \text{ e.}\text{Å}^{-3}$, für die Chloratome $2 \text{ e.}\text{Å}^{-3}$.

Inhoffen und Mitarbeitern (siehe z.B. Inhoffen, Müller & Brendler, 1966) zum Aufbau von neuartigen, nicht-steroiden Verbindungen mit androgener Wirksamkeit.

Experimentelles und kristallographische Daten

Die Substanz (Schmelzpunkt $97\text{--}98^\circ\text{C}$) kristallisiert aus Petroläther. Schwenk- und Weissenbergaufnahmen ergaben trikline Symmetrie. Die Gitterkonstanten wurden mit Steinsalzpulver als Standard nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Es resultierten folgende Werte:

$$\begin{aligned} a &= 17,316 \pm 0,009 \text{ \AA} & \alpha &= 95,61 \pm 0,06^\circ \\ b &= 7,497 \pm 0,003 & \beta &= 121,47 \pm 0,04 \\ c &= 8,723 \pm 0,003 & \gamma &= 67,94 \pm 0,05 \\ & & V &= 888,2 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Die Dichte wurde mit der Schwebemethode zu $d_m = 1,198 \text{ g.cm}^{-3}$ bestimmt. Daraus berechnet man 2 Moleküle $C_{18}H_{30}Cl_2$ pro Zelle. ($d_x = 1,186 \text{ g.cm}^{-3}$ und $F(000) = 344$). Die Reflexintensitäten der Schichtlinien ($h0l$)-($h5l$) und ($hk0$)-($hk2$) wurden durch Vergleich mit einer kalibrierten Schwärzungsskala visuell geschätzt. Die Korrekturen und Korrelationen der Daten erfolgten auf einer Electrológica X1. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Nach der Schichtebenenkalierung resultierten 1719 beobachtete unabhängige Strukturamplituden, das sind ca. 43% der mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung messbaren Reflexe. Von der Registrierung und Verarbeitung von Nullreflexen wurde aus Gründen der rechentechnischen Beschränkung abgesehen.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Alle Berechnungen zur Bestimmung der Struktur und zu ihrer Verfeinerung sowie zur molekularen Geometrie erfolgten auf einer IBM 7094 mit dem Programmsystem X-Ray-63 (Stewart & High, 1965). Die Pattersonfunktion liess auf eine zentrosymmetrische Anordnung der Chloratome schliessen. Daher wurde – in Übereinstim-

mung mit dem Ergebnis der Strukturanalyse – die Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen. Eine auf den Chlorlagen basierende Elektronendichtefunktion ermöglichte die Lokalisierung sämtlicher Kohlenstoffatome. Der erste R -Faktor mit der vollständigen Struktur und einem allgemeinen isotropen Temperaturfaktor ($B=3,85$) betrug 0,369.

Zur Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (vollständige Matrix) wurde die Funk-

tion $M = \sum w(|F_o| - 1/K \cdot |F_c|)^2$ minimalisiert mit $w=1$ bzw. $(9,76)^2/|F_o|^2$ für $|F_o| < 9,76$ bzw. $\geq 9,76$. Variiert wurden der Skalierungsfaktor und alle Koordinaten und thermischen Parameter. Es wurden die von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) angegebenen Atomformfaktoren benutzt.

Vier Zyklen mit isotropen thermischen Parametern reduzierten den R -Faktor auf 0,183. Hiernach wurde die Elektronendichtefunktion der Fig. 1 berechnet, aus

Tabelle 1. Die Atomparameter und ihre Standardabweichungen

x, y, z sind Koordinaten in Bruchteilen der Achsenlängen, die β_{ij} -Werte ergeben den Temperaturfaktor durch

$$f_T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + 2\beta_{12}hk + \dots)].$$

Die Standardabweichungen folgen den Parametern unmittelbar. Sämtliche Zahlenwerte sind mit 10^4 multipliziert.

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cl(1)	820 1	12497 3	5207 2	63 1	144 4	192 3	-29 2	67 2	-44 3
Cl(2)	5626 1	2066 4	1652 3	48 1	296 6	382 5	-44 2	88 2	-61 5
C(11)	1642 4	6419 9	3121 7	32 3	134 14	109 9	-16 5	26 4	10 10
C(12)	2019 4	6587 10	5163 7	52 4	162 16	120 9	-30 7	42 5	0 11
C(13)	1478 5	8525 10	5567 8	63 4	164 16	154 11	-44 7	56 6	-25 12
C(14)	1515 4	10171 9	4792 8	42 3	132 14	163 11	-27 6	44 5	-15 12
C(15)	1137 4	10160 10	2796 8	49 3	130 15	149 10	-16 6	41 5	0 12
C(16)	1684 4	8209 9	2448 7	46 3	123 14	138 10	-12 6	48 5	10 11
C(17)	2317 4	4507 9	2874 7	39 3	101 13	118 9	-23 6	30 5	9 10
C(18)	2927 5	2925 10	4488 8	64 4	137 15	158 11	-12 7	51 6	53 12
C(19)	582 4	6493 11	2181 8	46 3	217 18	186 12	-58 7	46 6	-46 14
C(21)	3129 4	2433 9	1150 7	35 3	107 13	155 10	-6 5	42 5	15 11
C(22)	4182 4	1653 10	2847 8	41 3	166 16	151 11	-4 7	30 5	30 13
C(23)	4646 5	3142 12	3432 9	40 3	256 21	161 12	-8 8	22 6	-18 14
C(24)	4689 5	3891 11	1948 10	51 4	188 18	289 17	-40 8	66 7	-42 17
C(25)	3709 5	4538 12	180 9	55 4	215 19	222 14	-45 8	57 7	13 15
C(26)	3268 4	2989 10	-321 7	43 3	176 16	133 10	-26 7	38 5	-8 12
C(27)	2355 4	4171 9	1357 7	31 3	110 13	119 9	-15 5	28 4	-10 10
C(28)	1534 4	5398 10	-457 7	37 3	182 16	94 9	0 6	21 5	14 11
C(29)	2769 5	735 11	541 10	69 5	155 17	248 15	-54 8	72 7	-48 15

Die Parameter der Wasserstoffatome sind bis auf die B -Werte mit dem Faktor 10^3 multipliziert.

Atom	x	y	z	B
H(121)	208 7	519 15	561 12	5,5 2,4
H(122)	277 4	628 10	571 7	0,3 1,1
H(131)	84 5	859 10	508 8	1,6 1,3
H(132)	177 5	832 11	681 8	1,6 1,4
H(14)	227 4	989 10	560 7	0,8 1,2
H(151)	40 7	1032 15	190 12	5,1 2,2
H(152)	116 5	1103 12	230 9	2,5 1,6
H(161)	143 7	815 15	115 12	5,7 2,3
H(162)	240 5	802 11	292 9	1,9 1,4
H(181)	221 5	358 11	478 9	1,8 1,4
H(182)	354 4	310 10	551 8	1,0 1,3
H(183)	297 6	161 13	425 10	3,3 1,8
H(191)	15 7	838 15	235 12	5,7 2,3
H(192)	60 6	549 13	240 10	3,1 1,7
H(193)	38 6	609 13	86 11	3,8 1,9
H(221)	422 4	100 9	393 7	0,6 1,2
H(222)	463 5	38 11	252 9	2,2 1,5
H(231)	432 5	422 12	356 9	2,0 1,5
H(232)	537 5	250 11	449 9	2,0 1,4
H(24)	496 5	511 12	222 9	2,5 1,6
H(251)	322 6	615 13	46 11	3,6 1,8
H(252)	374 5	486 10	-94 8	1,5 1,4
H(261)	263 4	362 10	-146 8	0,8 1,2
H(262)	381 5	169 12	-51 9	2,3 1,5
H(281)	173 5	631 11	-79 9	2,0 1,5
H(282)	86 5	644 11	-69 9	1,7 1,4
H(283)	100 5	530 12	-158 10	3,1 1,7
H(291)	324 6	-24 13	44 11	3,8 1,9
H(292)	213 6	123 13	-55 10	3,7 1,9
H(293)	282 6	115 14	233 11	4,5 2,1

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

Die drei Spalten bedeuten jeweils h, |0|F₀| und 10F_c.

h, l, c	H _{1,0,1}	H _{1,0,2}	H _{1,0,3}	H _{1,1,1}	H _{1,1,2}	H _{1,1,3}	H _{1,2,1}	H _{1,2,2}	H _{1,2,3}	H _{1,3,1}	H _{1,3,2}	H _{1,3,3}	H _{2,0,1}	H _{2,0,2}	H _{2,0,3}	H _{2,1,1}	H _{2,1,2}	H _{2,1,3}	H _{2,2,1}	H _{2,2,2}	H _{2,2,3}	H _{2,3,1}	H _{2,3,2}	H _{2,3,3}	H _{3,0,1}	H _{3,0,2}	H _{3,0,3}	H _{3,1,1}	H _{3,1,2}	H _{3,1,3}	H _{3,2,1}	H _{3,2,2}	H _{3,2,3}	H _{3,3,1}	H _{3,3,2}	H _{3,3,3}					
2 162 -155	-2 163 161	-2 73 56	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157	-1 181 164	-1 173 157		
3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	3 456 -527	
4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196	4 265 -196

Tabelle 2 (Fort.)

H _{2,3}	-18 56 -50	-11 134 147	-2 88 71	-15 29 -23	H _{3,7}	2 74 -87	H _{2,8}	-16 28 -26
2 110 199	-17 60 52	-10 53 -38	-1 35 34	-14 136 121		3 40 -44		-14 35 29
3 98 -90	-16 133 -127	-9 129 145	0 112 109	-13 66 -54	-18 68 -74	4 50 54	-8 47 44	-13 51 45
4 20 18	-14 165 -159	-7 124 126	1 74 -61	-12 133 132	-17 75 -84	6 20 24	-7 42 41	-12 97 94
5 7 -83	-13 36 34	-6 39 -40	2 27 20	-11 86 73	-16 66 -68		-6 37 -34	-11 32 32
6 171 -177	-10 133 116	-4 62 56	4 174 173	-9 62 -56	-14 35 -26	H _{4,7}	-3 38 -28	-7 28 28
7 39 -42	-8 272 291	-3 42 -43	5 107 102	-8 155 137	-13 49 52		-2 96 -101	-6 52 -48
8 159 -87	-7 56 48	-2 87 -93	6 29 -16	-7 32 -33	-12 47 53	-4 48 -47	0 38 -37	-5 59 -55
9 38 28	-6 204 -271	-1 87 -100	7 103 -103	-6 143 -132	-11 36 26	-3 35 -39	1 24 15	-4 64 -60
10 64 60	-5 204 -236		8 95 -81	-5 33 -37	-10 24 24	-1 85 -95	2 53 53	-3 56 49
11 118 131	-4 162 -142	H _{3,5}		-4 148 -151	-8 189 225	1 26 24	3 27 26	-1 26 28
13 28 -18	-3 192 -179	H _{2,5}		-3 213 -216	-7 76 73			-3 22 16
14 25 22	-2 117 95	-21 28 35		-2 68 58	-6 105 -114	5 16 34	H _{3,8}	H _{2,9}
	-1 242 230	-20 23 -18	-1 34 33	-1 120 112	-5 183 -220		-12 64 70	-15 17 -17
H _{3,3}	0 56 -44	-19 50 -50	0 48 33	0 120 -108	-4 113 -127	H _{4,8}	-11 41 47	-14 46 63
	1 122 137	-18 40 40	1 61 50		-3 34 34		-10 30 38	-12 32 33
1 248 -307	2 47 42	-17 98 -113	2 51 -37	H _{0,6}			-20 14 -25	-10 30 38
3 37 -26	3 71 68	-16 27 -27	4 188 -210	H _{2,7}			-19 24 26	-9 56 61
4 95 -105		-15 59 51	5 42 -26				-17 23 26	-7 34 -34
5 39 -26	H _{0,4}	-14 62 -72	6 27 -22	-17 68 -63	-20 98 -103		-15 57 61	-6 54 -63
7 154 182		-12 48 -39	8 47 47	-16 127 116	-17 71 68		-12 33 38	-5 66 -74
8 74 -76	-20 31 -40	-11 84 80	10 27 49	-14 22 16	-16 74 63		-11 65 60	-4 101 -108
9 138 162	-19 50 57	-10 74 71	11 24 26	-12 124 116	-15 38 -39		-10 32 -34	-3 67 -69
10 62 64	-18 49 -52	-9 178 197		-11 129 124	-14 72 70		-9 74 -79	-2 81 91
14 54 -70	-17 31 24	-8 63 55	H _{3,5}	-10 275 -266	-12 91 83		-8 59 -64	-1 34 29
	-16 74 -74	-7 145 -145		-9 81 74	-11 82 75		-7 64 -65	1 36 36
H _{4,3}	-15 65 62	-6 108 -112	-2 105 113	-8 197 -195	-10 35 -25		-6 23 19	-13 28 -31
	-14 139 138	-5 162 -184	-1 49 -36	-7 92 -82	-9 51 -42		-5 21 -10	H _{4,8}
2 162 -107	-12 237 238	-4 28 24	0 191 -225	-6 55 -46	-8 48 -46			-12 32 37
3 77 79	-11 93 -91	-3 100 -96	1 80 -75	-5 132 123	-7 93 -87	H _{3,8}		-12 38 45
4 54 -39	-10 130 126	-2 131 132	2 100 -96	-4 41 45	-5 24 18			-15 80 -98
5 121 117	-9 239 -261	-1 56 -56	5 53 52	-3 90 75	-4 25 31			-19 34 41
6 130 139	-8 81 -78	0 86 86	7 38 -33	-2 139 129	-3 28 -21			-18 18 -16
7 118 -122	-7 330 -325	H _{2,5}	9 31 31	-1 124 -112	-1 163 179			-17 36 42
8 86 83	-6 116 -193		10 44 59	0 118 110	0 58 50			-16 60 68
11 70 -76	-5 109 98	H _{2,5}	11 37 -44	1 57 57				-12 62 18
12 29 20	-4 456 -438	-21 61 -64		3 111 -105	H _{2,7}			-14 22 18
13 23 -31	-3 107 108	-20 29 32	H _{4,5}	4 38 -38				-11 65 -79
	-2 39 -16	-19 29 -32		5 45 -45	-16 138 131			-10 42 -34
H _{3,4}	-1 450 466	-18 143 -151	0 130 -148	6 57 -48	-15 90 75			-9 31 -26
	3 102 304	-15 174 175	1 123 -137	7 27 -28	-13 128 -118			-5 51 53
-21 14 23	1 169 136	-14 47 -39	3 71 64		-12 144 -131			-4 49 46
-20 35 -42	2 24 -22	-13 182 196	4 110 122	H _{1,6}				-11 55 -47
-19 24 -28	3 159 -158	-12 47 30	5 76 84		-11 55 -47			H _{2,8}
-17 34 85	4 56 -41	-11 90 85	6 71 87		-10 99 -89			-19 31 43
-15 59 -68	-10 40 -29	-10 40 -29	10 54 -68		-8 67 -134			-18 61 -71
-14 60 61	6 44 18	-9 97 -97			-3 43 36			-20 22 17
-13 87 -78	7 28 -16	-8 131 -139	H _{2,6}		-2 80 65			-19 94 98
-12 121 125	11 33 25	-7 112 -123			-3 65 -62			-18 32 29
-11 169 190		-6 119 -120	-21 37 -40		-1 113 -105			-14 35 -34
-10 73 -68	H _{1,4}	-5 256 -290	-20 21 -22		-2 137 129			-13 43 -52
-9 46 67		-4 38 29	-19 66 -75		-1 67 -54			-10 48 56
-8 188 -208	-1 27 -20	-3 205 222	-18 34 36		7 44 25	H _{0,7}		H _{4,10}
-7 138 -124	0 124 110	-2 119 110	-17 30 -26					-16 13 23
-6 110 -111	1 130 -137	-1 116 108	-16 32 -29	H _{2,6}				-15 18 22
-5 131 131	2 73 -65	0 60 51	-14 104 120		-19 40 -34			-14 36 44
-4 31 -32	3 303 -322	-1 77 -63	-13 115 114		-18 86 78			-13 61 -28
-3 113 111	4 104 -90	2 38 36	-12 133 146		-17 29 -18			-12 40 -36
-2 49 48	5 56 -57	H _{2,5}	-10 175 -194		-1 80 -68			-14 53 52
0 29 15	6 162 151		-9 38 -40		-15 117 -108			-12 53 51
0 44 34	7 186 190	H _{2,5}	-8 31 -19		0 84 -83			-11 34 34
H _{3,4}	8 72 72	-18 38 -31	-7 71 -84		2 73 71			-10 32 31
	10 40 -32	-17 89 80	-6 24 -21		3 49 47			-20 31 28
	11 29 23	-16 75 -65	-3 23 -20		5 136 114			-18 48 39
-21 21 26		-15 50 47	-2 75 86		6 83 77			-17 55 -52
-19 25 -17	H _{2,4}	-14 119 116			7 23 23			-16 34 -34
-18 110 137		-13 42 -35	H _{3,6}		8 25 -18			H _{2,9}
-17 86 -91	0 23 -5	-12 63 -58						-15 89 -74
-16 130 156	1 145 -144	-11 260 -262	-21 59 -85		-5 59 47			-14 78 -62
-14 103 109	2 85 31	-10 103 100	-20 25 28		-4 32 -23			-19 66 -75
-13 43 -43	3 83 75	-9 237 -233	-19 58 59		-3 80 -67			-12 162 150
-12 69 -67	4 81 -82	-8 167 154	-18 47 48		-2 150 -140			-11 148 141
-11 101 -103	5 27 -9	-7 32 42	-16 46 -41		-1 144 -138			-10 61 -53
-10 152 -172	7 126 125	-6 98 -94	-15 112 124		0 31 17			-9 62 -50
-9 50 37	8 58 60	-5 316 294	-14 121 -142		3 48 48			-8 28 -6
-8 153 -217	9 32 28	-4 171 140	-13 73 74		5 22 18			-7 26 30
-7 64 73	10 99 -191	-3 155 138	-12 73 -69		6 18 -15			-6 131 -119
-5 28 19	11 67 -70	-2 145 -150	-11 32 -24					-4 55 -50
-4 89 88	12 47 -51	-1 208 202	-10 79 -76					-3 48 -41
-3 115 114		0 156 -140	-9 193 -223					-2 37 37
-2 119 114	H _{3,4}	1 110 -105	-8 124 -136					H _{0,8}
-1 33 -48		2 192 -203	-6 279 358					-7 108 -92
0 70 59	0 46 31		-5 279 358					-6 53 50
1 30 -31	1 185 203	H _{0,5}	-5 136 144					-5 154 -151
	2 75 67		-2 36 -30					-4 61 -73
H _{2,4}	3 108 126	-19 90 84	-1 65 -62					-3 68 -64
	5 79 87	-18 31 28						-2 65 64
-21 52 -69	7 87 -87	-15 47 -43	H _{2,6}					-1 92 83
-20 34 37	8 66 -68	-13 221 -227						-1 92 83
-19 69 70	9 44 -45	-12 66 54	-19 43 46					-2 71 62
-18 74 82	10 54 49	-10 75 -68	-17 128 125					-2 71 62
-16 74 -61	11 59 -72	-9 33 -41	-15 81 -78					-4 59 -60
-15 75 -64		-8 186 203	-14 118 -110					4 59 -60
-14 145 -161	H _{4,4}	-7 71 68	-13 79 -70					6 29 -28
-13 49 36		-6 40 28	-12 31 -14					5 99 -114
-12 165 -163	1 139 134	-5 152 131	-11 53 -40					H _{2,7}
-11 169 176	2 124 -124	-3 148 106	-10 112 103					
-10 32 -17	3 31 -34	-2 24 -20	-9 83 -81					H _{2,7}
-9 84 84	4 174 -184	-1 210 -191	-8 118 112					-5 54 -40
-8 103 105	5 69 -79	0 190 -181	-5 114 109					-4 73 65
-7 172 166	7 33 -34	1 125 -113	-4 187 194					-3 129 126
-6 268 302	8 97 109	2 164 165	-3 88 83					-2 31 15
-5 228 -231	12 56 63	3 82 70	-2 327 -417					2 39 -28
-4 318 335		4 51 44	-1 55 -42					3 20 11
-3 248 281	H _{4,5}	5 22 -29	0 79 -66					1 35 32
-2 183 -186		6 53 52	1 51 44					2 60 53
-1 214 -224	-21 26 37	7 34 36						3 65 -64
1 54 -99	-19 44 -47	8 48 -43	H _{2,6}					6 21 -31
3 140 140	-18 81 86	10 28 -28						H _{3,7}
	-17 29 -18							
H _{2,4}	-15 133 -155	F _{1,5}						
	-14 30 24							
-20 45 46	-13 179 -221	-3 170 -188						

der auch die vorgenommene Numerierung der Atome hervorgeht. Nach vier weiteren Verfeinerungszyklen mit anisotropen thermischen Parametern war der *R*-Faktor 0,124; und die 20 stärksten Maxima einer Differenz-Fouriersynthese konnten als Wasserstoffatome interpretiert werden. Diese wurden mit konstanten Streubeiträgen der Struktur zugeschlagen, wodurch sich der *R*-Faktor auf 0,107 erniedrigte. Nach zwei neuen Verfeinerungsschritten (*R*=0,105) ergaben sich die restlichen zehn Wasserstoffatome des Moleküls aus einer zweiten Differenz-Fouriersynthese, deren Deutung aber schwierig und nur unter starker Anlehnung an stereochemische Modellvorstellungen möglich war.

Bei der abschliessenden Verfeinerung wurden auch die Koordinaten und isotropen thermischen Parameter der Wasserstoffatome freigegeben. Wegen der grossen Anzahl der Atome musste die Blockdiagonal-Näherung benutzt werden. Acht Zyklen mit einem Dämpfungsfaktor von 0,67 für die Parameteränderungen ergaben die Parameter der Tabelle 1 und einen endgültigen *R*-Faktor von 0,098. Tabelle 2 enthält die beobachteten und berechneten Strukturparameter.

Ergebnisse und Diskussion

Die Bindungslängen und Bindungswinkel mit ihren Standardabweichungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Auf die Angabe der 70 Bindungswinkel, an denen C-H-Bindungen beteiligt sind, wurde verzichtet. Vier dieser Winkel sind kleiner als 90° und fünf grösser als 120°, die Standardabweichungen liegen zwischen 3 und 10°. Den thermischen Parametern der Wasser-

stoffatome (Tabelle 1) kommt sicher keine physikalische Realität zu; das gleiche gilt für einige der C-H-Bindungslängen. Trotzdem dürften die Wasserstofflagen prinzipiell richtig bestimmt sein. Die Bindungen C(11)-C(19) und C(21)-C(29) zu den beiden angulären Methylgruppen besitzen erwartungsgemäss eine gestaffelte Konformation.

Tabelle 3. Bindungslängen und Bindungswinkel

Bei den Atombezeichnungen ist die erste Ziffer (1 oder 2) fortgelassen worden. Statt dessen sind die beiden Molekülhälften mit 1 und 2 nummeriert. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf den letzten angegebenen Stellenwert. Auf die Angabe der 70 Bindungswinkel, an denen ein oder zwei Wasserstoffatome beteiligt sind, wurde verzichtet.

Atom		d_{AB} in Molekülhälfte	
A	B	1	2
C(1)	C(2)	1,556 (8) Å	1,552 (7) Å
C(2)	C(3)	1,527 (10)	1,512 (13)
C(3)	C(4)	1,500 (13)	1,506 (15)
C(4)	C(5)	1,507 (9)	1,513 (8)
C(5)	C(6)	1,517 (9)	1,530 (13)
C(6)	C(1)	1,556 (11)	1,542 (12)
C(1)	C(7)	1,552 (8)	1,557 (9)
C(1)	C(9)	1,551 (10)	1,552 (12)
C(7)	C(8)	1,529 (9)	1,524 (7)
C(4)	Cl	1,837 (7)	1,809 (9)
C(17)	C(27)		1,353 (9)
C(2)	H(21)	1,10 (13)	1,06 (8)
C(2)	H(22)	1,06 (7)	1,10 (8)
C(3)	H(31)	0,94 (8)	0,84 (8)
C(3)	H(32)	0,93 (7)	1,04 (6)
C(4)	H(4)	1,05 (6)	1,13 (10)
C(5)	H(51)	1,05 (10)	1,28 (9)
C(5)	H(52)	0,84 (11)	1,07 (9)
C(6)	H(61)	0,98 (10)	0,99 (4)
C(6)	H(62)	1,04 (8)	1,14 (8)
C(8)	H(81)	1,31 (9)	0,99 (10)
C(8)	H(82)	1,02 (6)	1,05 (7)
C(8)	H(83)	0,97 (9)	0,96 (7)
C(9)	H(91)	1,36 (10)	0,91 (9)
C(9)	H(92)	0,78 (11)	0,96 (6)
C(9)	H(93)	1,07 (9)	1,52 (11)

Atom			$\angle ABC$ in Molekülhälfte	
A	B	C	1	2
C(2)	C(1)	C(6)	104,2 (5)°	103,8 (6)°
C(2)	C(1)	C(7)	110,9 (4)	116,2 (5)
C(2)	C(1)	C(9)	107,8 (6)	108,7 (5)
C(6)	C(1)	C(7)	110,6 (6)	111,2 (5)
C(6)	C(1)	C(9)	112,4 (5)	107,0 (6)
C(7)	C(1)	C(9)	110,8 (6)	109,5 (6)
C(1)	C(2)	C(3)	115,0 (4)	113,0 (6)
C(2)	C(3)	C(4)	110,7 (7)	112,3 (6)
C(3)	C(4)	C(5)	112,3 (6)	112,1 (8)
C(3)	C(4)	Cl	110,2 (6)	110,1 (5)
C(5)	C(4)	Cl	110,2 (4)	110,7 (6)
C(4)	C(5)	C(6)	110,1 (5)	111,6 (7)
C(1)	C(6)	C(5)	115,6 (7)	112,8 (6)
C(1)	C(7)	C(7')	124,9 (5)	126,6 (4)
C(1)	C(7)	C(8)	114,2 (6)	111,6 (5)
C(8)	C(7)	C(7')	120,9 (5)	121,5 (5)

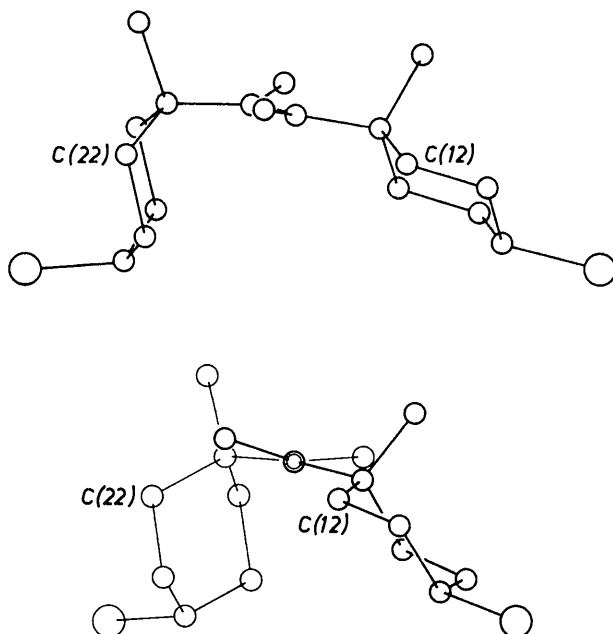


Fig. 2. Molekülstruktur. Im oberen Teil ist das Molekül so projiziert, dass die Cyclohexanringe möglichst schmal erscheinen. Der untere Teil zeigt das Molekül bei Blickrichtung parallel zur Doppelbindung.

Die längsten C-C-Einfachbindungen (1,542 bis 1,557 Å) sind die acht an den quaternären Kohlenstoffatomen C(11) und C(21). Die Abstufung der übrigen C-C-Einfachbindungen (1,500 bis 1,530 Å) ist –

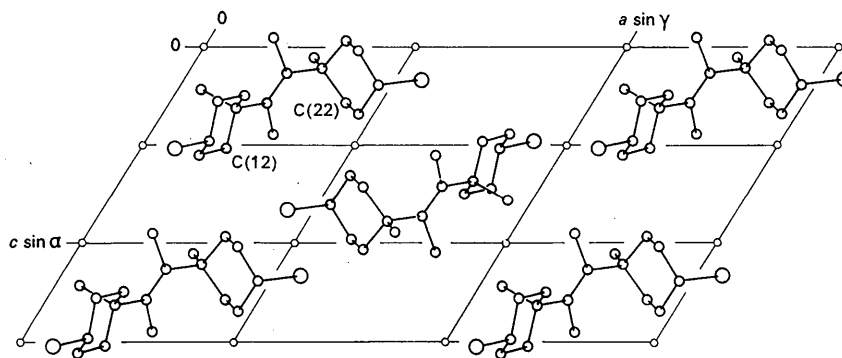


Fig. 3. Kristallstruktur bei Projektion parallel zur *b*-Achse

vor allem ohne eine sicher schwierige Korrektur auf thermische Bewegung – nicht signifikant. Dies trifft auch für die beiden unterschiedlich langen C–Cl-Bindungen von 1,837 und 1,809 Å zu, die bezüglich zu den Ringen verschiedene Stellungen besitzen, wenn es auch zunächst überrascht, dass die axiale Bindung kürzer erscheint als die äquatoriale. Die C–C-Doppelbindung besitzt mit 1,353 Å eine normale Länge. Die Bindungswinkel in den Ringen streuen stark um die Mittelwerte von 111,3 bzw. 110,9° und haben die kleinsten Werte an den beiden quaternären Atomen C(11) und C(21) (104,2 bzw. 103,8°). Die Winkel an den trigonalen Kohlenstoffatomen C(17) und C(27) folgen in ihrer Abstufung gut der Erwartung hinsichtlich der sterischen Behinderung an der hochsubstituierten Doppelbindung.

Das interessanteste Ergebnis der Strukturanalyse betrifft die Konformation des Moleküls und ist bereits kurz mitgeteilt worden (Mootz & Mootz, 1967). Die Verhältnisse gehen am besten aus dem oberen Teil von Fig. 2 hervor, in dem das Molekül so projiziert ist, dass die Cyclohexanringe möglichst schmal erscheinen. Beide Ringe sind identisch hinsichtlich Konfiguration und Substitution, besitzen jedoch konformationsisomere Sesselformen. An dem Ring C(11) bis C(16) steht das Chloratom äquatorial und die anguläre Methylgruppe axial; an dem Ring C(21) bis C(26) ist die Situation umgekehrt. Es bleibt offen, ob diese intramolekulare Konformations-Isomerie auch die Geometrie des Moleküls in Lösung bestimmt oder nur ein Packungseffekt der Kristallstruktur ist. Die Konformation der Bindungen C(11)–C(17) und C(21)–C(27) zwischen den Ringen und der Doppelbindung ist so, dass die beiden angulären Methylgruppen C(19) und C(29) auf derselben Seite der mittleren Ebene durch die *trans*-Buten-Gruppierung liegen.

Die sechs zentralen Kohlenstoffatome des Moleküls an bzw. neben der Doppelbindung liegen auch nicht annähernd in einer Ebene. Auch hierin äussert sich die sterische Behinderung in diesem als hochsubstituiertes Äthylen beschreibbaren Molekülteil. Wie am besten aus der unteren Hälfte von Fig. 2 ersichtlich ist, die eine Projektion des Moleküls in Richtung der Doppelbindung darstellt, besitzt diese einen von null verschiedenen diedrischen Winkel, dessen Berechnung 16° ergibt.

Fig. 3 zeigt die Kristallstruktur bei Projektion parallel zur *b*-Achse. Ein kurzer Abstand zwischen zwei Atomen Cl(1) in x, y, z und $\bar{x}, 3-y, 1-z$ entspricht mit 3,669 Å gut dem doppelten van der Waalschen Radius des Chloratoms.

Für Hilfeleistungen und Förderungen dankt der Autor dem Rechenzentrum der Technischen Hochschule Braunschweig, dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Professor H. H. Inhoffen, der auch durch kritische Diskussionen und die Überlassung einer Substanzprobe zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Literatur

- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
 INHOFFEN, H. H., MÜLLER, K. D. & BRENDLER, O. (1966). *Liebigs Ann.* **694**, 31.
 MOOTZ, D. & MOOTZ, E. (1967). *Angew. Chem.* **79**, 408.
 STEWART, J. M. & HIGH, D. (1965). *X-Ray-63: Program System for X-Ray Crystallography*. The Departments of Chemistry at the Univ. of Washington, Seattle, and the Univ. of Maryland, College Park.