Konfiguration und Kristallstruktur eines 3-[4-Brom-cyclohexyl]-4-[3-oxo-cyclopentyl]-hexans*

VON HARTMUT WUNDERLICH† UND DIETRICH MOOTZ‡

Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung m.b.H., 3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland

(Eingegangen am 18. Januar 1971)

The title compound, $C_{17}H_{29}OBr$, crystallizes in space group $P2_1/c$ in a tetramolecular unit cell of dimensions a=11.945, b=12.204, c=14.129 Å and $\beta=124.65^{\circ}$. Determination of the crystal structure with 1806 observed structure amplitudes, collected with Cu Ka radiation on an automatic diffractometer, yielded *RRR* configuration of the three asymmetric carbon atoms, chair form of the cyclohexane ring with axial(bromo)-equatorial substitution and a near half-chair conformation of the cyclopentane ring with the keto carbon as the unique atom. All 29 hydrogen atoms were located in a difference map.

In Zusammenhang mit Arbeiten zum Aufbau neuartiger, nicht-steroider Verbindungen mit androgener Wirksamkeit ('Pseudo-Steroide') stellten Inhoffen, Kreiser & Myung (1970) einen Hexanabkömmling mit *threo*-Konfiguration (*RR* bzw. *SS*) der beiden Asymmetriezentren in der Hexankette dar (I mit C=O statt CHBr, Asymmetriezentren mit Sternen markiert). Durch eine Kristallstrukturanalyse sollte die (relative) Konfiguration auch des dritten Zentrums (im Fünfring) und daneben die molekulare Konformation ermittelt werden. Hierzu diente das ebenfalls als Racemat kristallisierende Bromderivat I, also ein 3-[4-Bromcyclohexyl]-4-[3-oxo-cyclopentyl]-hexan:



Die steroid-analoge Schreibweise der Formel (I) und Nummerierung der Atome bei der nachfolgenden Strukturbeschreibung knüpfen an das 'Pseudo-Steroid'-Konzept an, sind bei dieser Verbindung aber willkürlich, da im Gegensatz zur erwähnten *threo*-Konfiguration der zentralen Einfachbindung von I das Steroid-Skelett an den Zentren C(8) und C(9) *erythro*-konfiguriert ist.

University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa. 15213, U.S.A.

Experimentelles und kristallographische Daten

Die Substanz kristallisiert aus Petroläther in Form von farblosen, transparenten Plättchen, die bei 66-68°C schmelzen. Oszillations- und Weissenbergaufnahmen liessen monokline Symmetrie und die Raumgruppe $P2_1/c$ erkennen. Die Gitterkonstanten wurden aus gemessenen Diffraktometerwinkeln θ , χ , φ von 28 Reflexen mit einer Ausgleichsrechnung bestimmt zu: a =11,945 (4); b = 12,204 (3); c = 14,129 (6) Å; $\beta = 124,65$ (2)°. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich hier wie überall in dieser Arbeit auf den letzten angegebenen Stellenwert. Aus dem Zellvolumen von 1694,3 Å³ und der gemessenen Dichte von 1,274 g.cm⁻³ errechnen sich vier (3,95) Moleküle C₁₇H₂₉OBr (Molgewicht 329,3) und damit 696 Elektronen pro Elementarzelle. Der lineare Absorptionskoeffizient für Cu K α -Strahlung beträgt 35.6 cm⁻¹.

Die Reflexintensitäten wurden mit einem lochstreifengesteuerten automatischen Einkristall-Diffraktome-



Fig. 1. Elektronendichteverteilung Die Fouriersynthese wurde mit dem ersten Datensatz berechnet. Alle Konturlinien beginnen bei 1 e.Å⁻³; das Inkrement beträgt 1 e.Å⁻³ für Kohlenstoff und Sauerstoff und5 e.Å⁻³ für Brom. Die gewählte Orientierung des Moleküls entspricht so weit wie möglich der steroidanalogen Darstellung (I), ebenso das Nummerierungssytem für die Atome.

^{*} Diese Arbeit wurde gekürzt und in grösserem Zusammenhang auf der 11. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Saarbrücken vorgetragen (Wunderlich, Berking & Mootz, 1970). † Gegenwärtige Adresse: Department of Crystallography,

[‡] Sonderdrucke von D. Mootz; neue Adresse: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 7 Stuttgart 1. Heilbronner Strasse 69, Deutschland.

Mit den t	hermischen Pa	rametern in Å	² lautet der Au	usdruck für o	len Temperat	urfaktor:			
bzw.:	$f_T = \exp \left[-\frac{1}{4} (B_{11}h^2a^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + \dots) \right]$ $f_T = \exp \left(-B/\lambda^2 \sin^2 \theta \right).$								
	$x \times 10^{4}$	$y \times 10^4$	$z \times 10^4$	B_{11}	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Br	934 (1)	11177 (1)	3749 (1)	7,9 (1)	9,6 (1)	7,7 (1)	1,0 (1)	4,1 (1)	0,4 (1)
0	10425 (4)	8931 (4)	10935 (3)	4,0 (2)	11,7 (3)	4,5 (2)	0,7 (2)	1,4 (2)	0,3 (2)
C (1)	1864 (5)	8954 (5)	5513 (5)	3,4 (2)	10,3 (4)	4,7 (2)	-0,7 (2)	2,3 (2)	0,1(2)
C(2)	843 (5)	8920 (6)	4208 (5)	3,7 (2)	9,9 (4)	5,8 (3)	-1,4(2)	1,8 (2)	-0.4(3)
C(3)	1232 (5)	9625 (6)	3573 (4)	5,0 (3)	9,6 (5)	3,0 (2)	-0,0(3)	1,1(2)	-1.0(2)
C(4)	2664 (6)	9448 (6)	3947 (5)	5,3 (3)	11,8 (5)	4,4 (2)	1,7 (3)	2,9 (2)	1,8 (3)
C(5)	3678 (5)	9458 (5)	5256 (4)	3,4 (2)	11,5 (4)	4,7 (2)	0,4 (2)	2,5 (2)	2,0 (3)
C(6)	6537 (8)	6980 (7)	6611 (7)	9,1 (4)	10,1 (5)	10,2 (5)	-0,0(4)	6,6 (4)	-3.4(4)
C(7)	5851 (5)	7114 (5)	7225 (5)	5,1 (2)	6,6 (3)	6,1 (3)	-0,0(2)	3,4 (2)	-0,7 (2)
C(8)	5788 (4)	8323 (4)	7535 (4)	3,9 (2)	5,9 (3)	3,8 (2)	-0,2(2)	2,4 (2)	0,1 (2)
C(9)	4343 (5)	8652 (4)	7186 (4)	3,7 (2)	6,5 (3)	3,6 (2)	-0,4(2)	2,2 (2)	0,2 (2)
C(10)	3278 (5)	8653 (4)	5852 (4)	3,8 (2)	7,7 (3)	3,7 (2)	-0,4(2)	2,2 (2)	-0,4(2)
C(11)	3872 (5)	7942 (5)	7814 (4)	5,5 (3)	7,6 (3)	5,1 (2)	-0,2(2)	3,7 (2)	0,6 (2)
C(12)	3308 (7)	8620 (6)	8369 (6)	7,8 (4)	10,8 (5)	6,9 (3)	0,2 (3)	5,8 (3)	0,8 (3)
C(13)	8338 (5)	8393 (5)	9155 (4)	4,2 (2)	7,3 (3)	4,0 (2)	0,6 (2)	2,1 (2)	-0,0(2)
C(14)	6892 (4)	8572 (4)	8802 (4)	3,5 (2)	6,5 (3)	3,8 (2)	0,2 (2)	2,1 (2)	0,5 (2)
C(15)	6956 (5)	9746 (5)	9201 (4)	3,7 (2)	7,8 (3)	4,9 (2)	0,1 (2)	2,2 (2)	-1,0(2)
C(16)	8301 (5)	9823 (6)	10359 (5)	4,2 (2)	10,1 (4)	4,9 (2)	0,5 (2)	1,9 (2)	-1,3(3)
C (17)	9238 (5)	9030 (5)	10261 (4)	4,2 (3)	8,4 (3)	3,9 (2)	0,7 (2)	2,2 (2)	0,5 (2)

Tabelle 1. Die Atomparameter und ihre Standardabweichungen

ter (AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens) und Cu Ka-
Strahlung nach der Methode der sog. Fünfwertmessung
$(\theta:2\theta$ -Betrieb) gemessen, und war zweimal unabhängig.
Der erste Datensatz ($\theta_{max} = 70^\circ$) bestand anfänglich aus
1760 beobachteten und 1447 'nicht beobachteten'
$(I_{\text{netto}} < 2\sigma_I)$ Reflexen und ermöglichte die Bestimmung
und erste Verfeinerung der Struktur. Später wurde die
Qualität und Grösse des verwendeten Kristalls für zu
gering und die Streuung der Intensitäten des Referenz-
reflexes für zu hoch erachtet, so dass mit erhöhter
Sorgfalt ein zweiter Datensatz gesammelt wurde. Dieser
umfasste 1806 beobachtete und 315 'nicht beobachtete'
$(I_{\text{netto}} < 2\sigma_I)$ Reflexe mit $\theta < 55^\circ$ und bestand aus drei
Teilen, die zur Vermeidung von zuviel Strahlenschädi-
gung mit drei verschiedenen Kristallen gemessen waren.
Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Mit anisotropen thermischen Parametern für zunächst nur einen Teil der Atome erbrachte der erste Datensatz einen *R*-Wert von 0,172 für die beobachteten Reflexe. Auch nach Eliminierung aller, weil vorwiegend 'nicht beobachteter', Reflexe mit $\theta > 53^{\circ}$, wodurch der Datensatz auf 1438 beobachtete und nur noch 545 'nicht beobachtete' Strukturamplituden verkleinert wurde, fiel der *R*-Wert nicht unter 0,138. Die bei diesem Stand berechnete Elektronendichteverteilung zeigt Fig. 1.

Zur Erhöhung der Genauigkeit der Strukturbestimmung wurde die bereits beschriebene Wiederholung der Messungen beschlossen. Mit dem neuen Datensatz wurden alle Atome unter Benutzung der vollständigen Matrix anisotrop verfeinert. Hierbei fiel der *R*-Wert auf 0,101. Darauf konnten in einer Differenz-Fouriersyn-

Tabelle 1 (Fort.)

	$x \times 10^3$	$y \times 10^3$	$z \times 10^3$	B
H(011)	148	849	589	8.0
H(012)	182	973	583	8.0
H(021)	000	901	403	8.0
H(022)	050	820	400	8,0
H(03)	059	962	279	8.0
H(041)	269	873	363	8,0
H(042)	300	1000	360	8,0
H(051)	452	934	545	8,0
H(052)	380	1030	550	8,0
H(061)	653	651	646	9,0
H(062)	769	721	711	9,0
H(063)	580	715	604	9,0
H(071)	644	665	795	7,5
H(072)	490	684	682	7,5
H(08)	593	881	706	6,5
H(09)	440	948	742	6,5
H(10)	329	786	558	6,5
H(111)	461	751	841	7,5
H(112)	305	738	721	7,5
H(121)	394	883	887	9,0
H(122)	246	899	780	9,0
H(123)	330	820	890	9,0
H(131)	840	870	863	8,0
H(132)	858	767	917	8,0
H(14)	675	804	926	6,5
H(151)	624	980	921	8,0
H(152)	690	1030	860	8,0
H(161)	870	970	1040	8,0
H(162)	860	1060	1040	8.0

these sämtliche 29 Wasserstoffatome gefunden werden. Ihre Berücksichtigung mit geschätzten isotropen thermischen Parametern reduzierte den *R*-Wert zunächst auf 0,082 und bei weiterer Verfeinerung der Schweratome schliesslich auf 0,074 für die 1806 beobachteten bzw. 0,080 bei Einschluss auch der 315 'nicht beobachteten' Reflexe. Die endgültigen Atomparameter stehen in Tabelle 1, die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren in Tabelle 2.

Für Kohlenstoff, Sauerstoff und Brom wurden die

Atomformfaktoren von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) und für Wasserstoff die von Stewart, Davidson & Simpson (1965) benutzt. Anomale Dispersion wurde nicht berücksichtigt. Die Beobachtungen wurden nach w=1,0 für $|F_o| < K$ und $w=K^2/|F_o|^2$ für $|F_o| \ge K$ mit K=13,0 bewichtet. Für die drei mit verschiedenen Kristallen gemessenen Teile des Datensatz wurden drei Skalierungsfaktoren verfeinert.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die drei Spalten bedeuten jeweils l, $10|F_o|$, und $10F_c$. Reflexe mit $I_o < 2\sigma(I_o)$ ('nicht beobachtete Reflexe') sind mit einem Stern markiert.

-258 26 -135 156 128 14 177 135 178 17• 1 d4 54 243 82 19* 16* 73 2,0 71 597 426 352 262 199 219 185 60 29 45 7 8 90112 012345678901 01234567890 0123456789 12 98 514 356 -342 233 188 - 10 279 41 205 31 64 3,3+L 304 18 185 185 185 185 125 82 192 141 6* 1234 1234 36789311234 1234 56789011234 152 1136 32 549 183 284 146 83 91 79 -147 1325 -529 -165 -282 149 61 91 8 9 10 11 12 13 14 306 64 67 101 112 18 33 46 193 32 32 163 29 -314 -62 -64 -197 125 6 33 -47 -215 -32 -31 -109 31 133 74 -14 -22 107 32 00 199 -63 -80 -182 -249 83 7 -18 72 0~4033 2 3 4 5 6 7 8 9 10 1 2 3 4 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 1 11 1480 -88 133 868 108 108 -151 -263 -27 -63 6 7 9 10 11 12 13 -7, 1.L 5 263 -147 -28 28 28 20 04 257 -146 -30 67 30 67 30 50 -6, 1.L 166 425 -267 -267 -267 -268 -167 -27 -267 -27 -267 -27 -267 -27 -132 -277 -34 -277 -34 -34 -34 -154 -154 -36 -181 85 75 24 1 3 4 5 6 7 8 5 10 11 12 13 14 7,2,1 162 31 169 50 35 -+5 -18+ -28 146 -55 -21 112347 -236 -186 54 -13 303 71 -281 -158 -21 -65 -42 30 52 -412 40 -163 455 293 -139 -73 -194 -146 -5 199 3.6.L 393 836 128 -334 -01 4.6.L 1312 -1 364 77 131 29 1.1.1. 405 803 617 279 367 784 337 181 117 20 123 79 2.1.1. 671 412 852 -116 -327 58 - 368 - 755 618 291 375 806 - 343 178 - 123 - 26 112 74 - 5, 323 162 30 523 771 146 193 335 158 40 51 02400 02408 - 396 - 96 169 32 564 773 143 30 - 203 - 332 146 - 50 - 54 43 74 103 -742.1 boi -634 829 -752 1468 1276 142 -101 1317 412 93 -75 218 -198 85 -80 574 -573 115 -134 632 33 112 114 12345678901123 8.2.L 12. 50 30 133 27 9.2.L 47 68 44 -3 +0 -38 118 8 -53 -55 -40 5 07 8 9 10 11 12 13 -7.4.1 30 263 -95 428 -45 248 45 248 45 248 123 30 170 42 81 14* 63 102 -67 -120 -5 -110 2, 1+4+L 955 118 506 25 600 8• 303 85 163 9• 48 33 -10, 132 76 158 16 131 111 12 20 -281 151 -465 -31 281 -44 137 25 -171 -38 -80 5 67 -1270 385 79 -124 -39 8 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 -918 -118 -479 16 615 -4 315 -8 -184 -8 -08 29 4.3 356 82 210 61 39 28 14 73 88 1 2 3 4 5 6 7 8 5 10 11 12 13 14 -149 -78 -237 5 -18 438 110 5 -108 35 -81 54 -396 -56 -207 65 17 13 -73 -78 4 5 6 7 8 9 0 11 12 13 14 012345678 +L 174 -444 -762 268 -267 457 232 -103 -306 -306 -154 57 -19 55 6 1 2 5+0+L 622 36 774 68 123 $\begin{array}{c} 2,1,1,\\ 7,1,-0,7,6\\ 10,3,6,-10,3,8\\ 31,8,3,6,-10,3,8\\ 31,8,3,-10,2\\ 27,3,30,1\\ 32,5,-10,2\\ 27,3,30,1\\ 32,5,-10,2\\ 33,-1$ -9,0 43 127 38 176 113 99 30 80108 -619 -26 715 -45 -184 51 -4,3.L 217 -355 -63 111 -635 204 117 308 244 516 205 247 1225 42 -13 -154 -15 192 199 84 33 -138 -379 31 -138 697 194 132 303 -228 -293 -282 -249 222 34 10,2,1 15* -12,3,1 -3 45 63 38 58 -11,3,1 29 62 14* 62 14* 75 75 75 75 74 182 13* -13* 123456789 101112314 $\begin{array}{c} -1+2+t\\ 1 \quad 757 \quad 542\\ 2 \quad 633 \quad -500\\ 3 \quad 110 \quad 144\\ 140 \quad -154\\ 170 \quad 154\\ 0 \quad 770 \quad 154\\ 7 \quad 177 \quad -154\\ 7 \quad 177 \quad -154\\ 10 \quad -87\\ 10 \quad$ 6.0,L 374 50 30 75 2,4,L 454 16 577 84 169 49 303 210 31 220 127 - 358 35 -16 87 5,3,L 20 108 202 92 33 56 10* 17* 01234567890 0240 6 7 8 9 13 -15 -114 -214 103 51 10 10 -+ 69 -6 -594 -78 201 51 327 22 32 30 -138 -35 42 65 23 42 -30 45 50 95 179 -142 -6+4+L 110 132 -1 189 1 276 -3 63 113 1 124 -1 353 1 150 36 150 -1 72 -40 01234567 -8 -138 194 -313 61 117 -114 397 -42 -39 -162 -69 2 -8,0 382 89 193 114 74 58 26 L 352 -188 115 -66 -29 2 6 8 10 12 7.0.L 134 681 240 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 -117 -615 -36 824 234567 8931 112 -5, 1, L 461 291 -65 298 412 -401 212 138 267 297 -66 36 59 14* 123456789311234 +92 -325 -68 254 -429 451 116 264 -272 -65 -36 55 2 6,3,L 172 137 61 176 149 102 48 8+8+1 288 -266 296 -261 26 -38 9+8+1 16* 19 171 -127 182 -146 -58 185 196 45 -3, 3, L 524 - -589 1 155 - -459 1 155 - -459 1 155 - -459 - -589 1 156 - -188 2 257 285 1 168 - 188 4 277 255 1 169 - 198 4 277 255 1 164 - 198 5 1141 - 185 5 1141 - 185 5 276 275 4 310 - 39 2 114 - 198 5 276 275 4 310 - 39 2 114 - 198 5 276 2 276 2 277 4 310 - 39 2 114 - 198 5 278 2 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 3.4.L 27 66 465 169 105 112 180 53 78 10• 520 538 -669 -536 254 42 -27 566 569 661 524 248 38 42 5123456789 L -28 40 -517 -167 -162 -118 198 -60 -81 14 -514+L 31 154 68 280 -103 42 118 44 99 82 134 44 134 3 70 4 38 0 2 0123456789 17 178 -75 -333 -98 -39 -95 461 -85 807 -146 -11 -43 $\begin{array}{c} -10 \cdot 3_{14} \\ 114 \\ 114 \\ 118 \\ 11$ 12345678910112134 7,3.L 191 88 146 24 98 86 86 8,3.L 155 82 69 24 283 -97 -143 22 -98 77 10.0.L 187 ,L 184 97 44 -132 -116 -7 -7116 -7 24 -7 -71 134 -9 -26 1:6 -256 336 -256 336 -256 336 -256 336 -256 336 -256 -258 -96 -6.0 703 332 133 421 210 293 36
 140
 2

 -4,14.
 952
 988

 295
 -323
 282
 -331

 282
 -331
 134
 734

 154
 -138
 137
 131

 199
 175
 286
 -221

 47
 -46
 267
 -289

 125
 -131
 65
 69
 641 355 -134 -447 316 -37 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 $\begin{array}{c} -12 + 1.4 \\ 5 & 71 & 54 \\ 6 & 0 & 4 \\ 7 & 0 & -1 \\ 9 & 22 & 21 \\ 1 & 3 & 56 & -40 \\ 7 & 1 & 36 & -40 \\ 7 & 1 & 36 & -50 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0$ 5 6 7 8 9 10 11 4.4.L 368 90 295 160 205 59 66 54 180 366 -351 -5 -218 -67 -66 56 20 10 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 157 -80 -61 -28 -5+0+L 502 -497 90 925 91 -55 321 -339 80 -104 160 -1 10 12 01234567 2 2 3 6 7 8 9 10 11 12 13 -4+4+1 71 -68 522 581 223 217 71 -64 31 27 55 -7 55 -145 308 309 57 64 228 237 110 109 95 -90 85 60 9.3.L 131 9. 36 123456789811123 5.4.L 424 63 37 56 264 56 43 11* 477 58 -52 -65 -283 59 43 -14 81234567 65 FG -3,1,1 642 661 129 -143 73 -63 187 -194 843 -796 61 49 361 -332 375 360 151 149 254 -241 97 -87 -64 -41 56 -52 10.3.L 66 -4.8.6 600 -663 555 541 189 240 525 -573 57 -64 185 178 17* -5 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 11 12 13 14 6.1.L 238 435 153 80 171 30 7.1.L 215 202 144 8.1.L 87 55 28 12* 64 1234567891311213 8L23456 L 227 -154 -66 -20 -149 28 L 209 272 -125 -125 -104 -92 212.1 235.22 235.22 135.422 22.57 136.52 22.57 136.52 21.12 21. 01234507890 9123456789 -1.3.L 582 787 726 -29 365 -376 191 68 118 170 21* 123456789101112 598 738 -255 87 -354 185 -127 -127 -127 -127 -127 -127 -127 272 -127 336 171 272 -127 35 171 272 -13 36 177 -333 157 -355 157 -255 157 -255 157 -255 157 -255 157 -255 157 -255 -11 6.4.L 269 0.1 11 9. 8. 157 12. -11,+,(52 72,-72,-29 43 -13,-4,-13,-4,-13,-10,-11,-10,-10,-313 118 -21 -21 -2 113 12 3 4 5 6 7 8 9 0 11 2 3 4 1 1 2 3 4 1 1 2 3 4 1 1 2 3 4 3 5 6 7 8 9 10 11 12 012345 -3.4.1 97 566 184 349 272 648 -1 42 162 162 139 16* 18* 18* 18* 18* -93 615 162 335 259 -642 -44 152 -105 152 20 25 -13 333 254 503 148 160 185 73 -1482 -336 558 -124 -164 178 67 1234567891011213 123 476789 13112 1314 6 8 10 12 56 -52 -2.1.1 861 832 823 788 976 890 759 -530 776 -546 173 -179 473 -62 138 48 76 61 201 211 135 137 74 -61 7.4.L 177 138 298 110 190 12345678911121 123456789811234 0,3,1 210 724 190 293 274 205 21 48 38 181 41 31 202 121 335 -21 22 12345678901112 L -73 -9 3 -62 -2.0 397 375 60 89 373 79 -456 476 476 -373 -77 01234 123456789101111213 8.4.L 154 163 16• -9,1,1 217 -191 132 135 08 -53 09 139 138 137 139 139 149 139 143 105 443 105 443 105 457 -458 237 -255 457 -578 237 -255 9+1+L 178 | 210 -24 10,1.L 210 170 -13 -2++1 186 -85 562 562 228 -203 140 35 272 257 280 -335 160 121 287 -245 65 -66 224 227 91 -98 190 21 166 8 172 16 123456759 154 - 35 38 012 1234567893112 +L -527 -527 -307 -211 -72 312347078 81234701 444 482 406 80 219 84 121456781311214 -1.1.1.1 237 349 1809 1 334 -419 419 419 246 246 246 135 135 135 27 7 9,4,L 89 22 -109 -19 64 -61 -4,2+1 244 235 264 235 1633 1131 1633 1131 177 125 177 -236 277 -236 33 -47 33 -47 32A 334 -5 -24 423 -496 1923 544 1.3.L 159 297 20 352 845 37 91 345 91 345 91 345 91 345 91 345 145 91 345 145 145 155 0 1 2 3 5 6 7 8 9 10 11 1 12 447 1574 -330 -193 -416 -870 301 -74 138 125 -3 - 12 - 2 + L 151 29 60 54 16 30 12345678901112314 -11,5, 50 175 41 67 120 130 65 49 5 67 8 9 10 11 134 24 23 61 -42 13 33 11 12 13 14 * 5 ° 7 8 ° 10 11 65 -98 31 73 -19 1 -67 -60 1234567830123 10 -1212 -347 387 25 -12 293 19 21 -1.4.1 180 172 132 -94 436 421 703 552 174 152 137 151 137 151 137 151 137 -151 -15 -65 5+ -9+1+L 234 -75 756 - 244 - 257 7 54 8 -0 9 135 14 16 15 17 15 17 1234557493112 -11+2+L 71 114 53 47 156 144 166 -194 7e 1.0.1 555 1437 1532 324 553 154 3456789011 -38 135 50 44 115 -166 13 -70 -6+3+L 65 -91 418 -440 353 323 353 555 137 11+ 504 432 305 -331 -13+5+L 114 9+ 41 48 112 ------1044 1033 -1033 -324 330 151 J.I.L 630 778 571 551 124 114 -13 -44 -46 -118 -732 #26 476 184 205 -158 1234567 ->51 702 >/4 13 301 -143 012345 -----; - 9.4.L 14*

Table 2 (Fort.)

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{bmatrix} 1 + 4 - 21 \\ 0 + 10 \\ 1 + 0 - 11 \\ 0 + 10 \\ 1 + 10 \\$	18 -0 121 -10 48 -4 48 -4 111 131 48 -4 112 131 48 -4 114 131 48 -4 49 -41 114 13 48 -4 119 14 47 -11 67 -34 119 14 119 14 119 14 119 14 119 14 119 14 119 14 119 14 119 14 119 14 119 14 110 15 111 15 111 14 111 14 112 17 113 14 114 15 <tr< th=""></tr<>
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	27 -25 2.12.L 13* -13 13* -11 54 -50 3.12.L 2* -16 28 21

Ergebnisse und Diskussion

Die Konfiguration der drei Asymmetriezentren C(9), C(8) und C(14) ist *RRR* (bzw. *SSS*). Der Cyclohexanring ist in der Sesselform mit axialem Brom- und äquatorialem C(9)-Substituenten. Diese Verhaltnisse sowie die Bindungslängen und Bindungswinkel sind aus Fig. 1 und 2 ersichtlich. Tabelle 3 enthalt die Bindungslängen C-H. Keine der einzelnen Bindungen in diesem Molekül erscheint strukturell von besonderem Interesse. Darum wird von einer ausführlichen Diskussion ihrer Längen und Winkel abgesehen. Aus dem gleichen Grund und wegen ihrer nur geringen Genauigkeit wird auf die Angabe der zahlreichen (72) Bindungswinkel mit Wasserstoffatomen verzichtet.

••

Tabelle 4 enthält die meisten der Torsionswinkel

2440

C-C-C-C. Mit ihnen wird die molekulare Konformation quantitativ beschrieben. Wie allgemein beobachtet (z. B. in der Kristallstruktur von Cvclohexvlammoniumchlorid, Rao & Sundaralingam, 1969), sind auch hier alle Torsionswinkel im Cyclohexanring kleiner als 60°. Ihr Mittelwert liegt bei 53,6°, entsprechend liegt der mittlere Bindungswinkel mit 111,8° über dem tetraedrischen Wert. Die Verteilung der Torsionswinkel zeigt in Übereinstimmung mit der der Bindungslängen und Bindungswinkel ungefähre Spiegelsymmetrie des Sechsrings mit der Spiegelebene durch die Substituenten tragenden Atome C(3) und C(10). Die besondere Kleinheit der Torsionswinkel an den Bindungen C(2)-C(3) und C(3)-C(4) wird offensichtlich durch den axialen Bromsubstituenten am Kohlenstoffatom C(3) verursacht.

Tabelle 3. Bindungslängen C-H

Die Standardabweichungen werden zu ca. 0,10–0,15 Å geschätzt.

C(1) - H(011)	1.05 Å	C(9)—H(09)	1.05 Å
C(1) - H(012)	1.06	C(10) - H(10)	1.04
C(2) - H(021)	0.90	C(11) - H(111)	0.96
C(2) - H(022)	0.94	C(11) - H(112)	1.10
C(3) - H(03)	0.92	C(12) - H(121)	0.73
C(4) - H(041)	0.99	C(12) - H(122)	0.97
C(4) - H(042)	1,04	C(12) - H(123)	0.93
C(5) - H(051)	0,89	C(13) - H(131)	0.87
C(5) - H(052)	1,07	C(13) - H(132)	0.93
C(6) - H(061)	0,61	C(14) - H(14)	1,00
C(6)-H(062)	1,17	C(15) - H(151)	0,86
C(6)-H(063)	0,81	C(15) - H(152)	1,06
C(7) - H(071)	1,02	C(16) - H(161)	0,47
C(7) - H(072)	1,00	C(16) - H(162)	1,00
C(8)-H(08)	0,98		<i>,</i>

Von den übrigen Torsionswinkeln sollen nur die im Fünfring diskutiert werden. Einfache Grenzfälle der Konformation eines Fünfrings sind die planare Form (alle fünf Atome koplanar), die eines Briefumschlags

1

15₂₃ 1,510 1,181 1,556 1,525 :0 ტ 1.528 1515 564 1,516 н Н 1,536 1,494 1,553 1.530 1.491 Br 113,1 04,9 126.1 106.8 0 127.1 112,2 111,8 116 112,2 112.5 Í12,3 110,9 108.01111.6 112.3 [111.7 113.6 113.3 112,2 109.7 112.9 112,9 110.4 Br

Fig. 2. Bindungslängen und Bindungswinkel. Die Zeichnungen sind schematisch und nicht massstäblich, entsprechen aber weitgehend dem in Fig. 1 gezeigten Anblick des Moleküls, aus dem auch die Atombezeichnungen übertragen werden können. Mit den Bindungslängen ist auch die stereochemische Situation an den Atomen C(3), C(10), C(9), C(8) und C(14) angegeben. Die Standardabweichungen betragen 0,006 bis 0,015 Å und 0,4 bis 0,6°.

(nur vier Atome koplanar) und die eines Halbsessels (zweizählige Symmetrieachse durch ein Atom und den Mittelpunkt der gegenüberliegenden Bindung). Die Torsionswinkel erlauben eine sichere Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten. Die beste Beschreibung des vorliegenden Fünfrings geschieht durch einen Halbsessel mit C(17) als besonderem Atom. Dies folgt aus der Ähnlichkeit der Winkel -10,1 und $-15,4^\circ$ sowie 31,7 und $34,4^\circ$ (Tabelle 4). Die Bedingungen für die

Tabelle 4. Torsionswinkel C-C-C-C

Die Vorzeichen beziehen sich auf das als repräsentativ gewählte Molekül mit *RRR*-Konfiguration (Tabelle 1 mit rechtshändigem Koordinatensystem, Fig. 1 und 3). Beim Übergang zu einem Molekül mit *SSS*-Konfiguration (Inversion oder Gleitspiegelung; die Substanz ist ein Racemat!) erfolgt Vorzeichenumkehr.

Im Sechsring:		Im Fünfring:	
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	49,5°	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-41,1°
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	-47,9	C(14) - C(15) - C(16) - C(17)	31.7
C(3) - C(4) - C(5) - C(10)	53,2	C(15) - C(16) - C(17) - C(13)	-10.1
C(4) - C(5) - C(10) - C(1)	- 57,6	C(16) - C(17) - C(13) - C(14)	-15.4
C(5) - C(10) - C(1) - C(2)	58,0	C(17) - C(13) - C(14) - C(15)	34.4
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	- 55,5		, .
Am Sechsring:		Am Fünfring:	
C(1) - C(10) - C(9) - C(8)	179.0°	C(7) - C(8) - C(14) - C(13)	59.5°
C(1) - C(10) - C(9) - C(11)	52,1	C(7) - C(8) - C(14) - C(15)	178.4
C(5) - C(10) - C(9) - C(8)	- 59,6	C(9) - C(8) - C(14) - C(13)	-173.1
C(5)-C(10)-C(9)-C(11)	173,5	C(9) - C(8) - C(14) - C(15)	- 54,2
	In der	Hexankette:	
C(10)-C(9)-C(8)-C(7)	-66,1°	C(12)-C(11)-C(9)-C(8)	131.3°
C(10)-C(9)-C(8)-C(14)	166,8	C(12) - C(11) - C(9) - C(10)	-101.6
C(11)-C(9)-C(8)-C(7)	60,9	C(6) - C(7) - C(8) - C(9)	131.8
C(11)-C(9)-C(8)-C(14)	-66,1	C(6) - C(7) - C(8) - C(14)	- 100.7

planare Form und die jedes möglichen Briefumschlags und jedes anderen Halbsessels sind weit schlechter erfüllt. Dasselbe Ergebnis folgt aus der Betrachtung der Atomabstände durch die fünf verschiedenen Vieratom-Ausgleichsebenen. Die Abstände von der unter Fortlassung von C(17) berechneten betragen -0,14 und 0,14 Å für C(13) und C(16) sowie 0,24 und -0,24 Å für C(14) und C(15) und schliesslich nur 0,04 Å für C(17), sind also entsprechend einer angenäherten zweizähligen Symmetrieachse durch C(17) für dieses Atom fast null und für die übrigen paarweise entgegengesetzt gleich.

Eine systematischere Behandlung der Konformation des Fünfrings geschieht am besten nach der hierzu von Altona, Geise & Romers (1968) entwickelten rationalen Methode, die im vorliegenden Fall zu einem 'Puckering'-Parameter $\varphi_m = 41,1^\circ$ führt. Dieser Wert erscheint für einen Monoring mit Ketogruppe etwas hoch (Geise, 1970). Bei Beibehaltung der Zuordnung von φ_0 , φ_1 , usw. auf die Bindungen C(13)-C(14), C(17)-C(13) usw. ist die Pseudorotationsphase $\Delta =$ -64.6° (bzw. $+259.4^{\circ}$ für das enantiomorphe Molekül). Auch hiermit liegt die Konformation des Fünfrings deutlich näher beim nächsten idealen Halbsessel ($\Delta = -72^{\circ}$, besonderes Atom C(17), siehe vorstehenden Absatz) als beim nächsten idealen Briefumschlag ($\Delta = -36^\circ$, C(14) als besonderes Atom). Schliesslich betragen die aus φ_m und Δ berechneten Torsionswinkel in der gleichen Reihenfolge wie die beobachteten in Tabelle 4 -41,0; 31,7; -10,3; -15,0;und 34.6°, womit eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht.

Fig. 3 zeigt zwei verschiedene Ansichten des Moleküls und Fig. 4 die intermolekulare Packung, die wegen des Fehlens anderer als van der Waalscher Wechselwirkungen ziemlich locker ist. Das zeigen die kleinsten Abstände zwischen den C-, O- und Br-Atomen benachbarter Moleküle. An solchen Abständen unter 4,0 Å gibt es vier unabhängige innerhalb eines Molekülstapels (Fig. 4) entlang der y-Richtung (3,729 bis 3,995 Å) und zwölf unabhängige (3,158 bis 3,971 Å) zwischen den verschiedenen Stapeln. Die auffallende Höhe und besondere Anisotropie der atomaren thermischen Parameter (Tabelle 1) steht mit dieser geometrischen Situation in Einklang und lässt sogar eine zusätzliche statische Unordnung der Kristallstruktur in y-Richtung möglich erscheinen.

Zur Messung und Reduktion der Daten dienten eigene Programme, zur Strukturbestimmung die z.T. stark abgeänderten örtlichen Versionen von Programmen verschiedener Autoren und zur abschliessenden Berechnung das System X-ray 63 (Stewart & High, 1965). Die Berechnungen erfolgten auf der ICL 1907 des Rechenzentrums der Technischen Universität Braunschweig und auf der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt.



Fig.3. Zwei Darstellungen zur Konformation des Moleküls.



Fig.4. Die Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur.

Für die Anregung zu dieser Untersuchung, wertvolle Diskussionen und die Überlassung einer Substanzprobe danken die Autoren Herrn Professor Dr Dr h. c. H. H. Inhoffen und Herrn Dr W. Kreiser. Die Photoarbeiten hat dankenwerterweise Frau I. S. Brand ausgeführt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen durch Leihgaben und Sachmittel gefördert.

Literatur

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, 24, 13.
- GEISE, H. J. (1970). V. Ungarische Konferenz über Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung, Balatonszéplak, Ungarn; Vortragsreferate S. 19.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, I. D. & SKILLMAN, S. (1964). Acta Cryst. 17, 1040.
- INHOFFEN, H. H., KREISER, W. & MYUNG, N.-J. (1970). Liebigs Ann. 739, 108.
- RAO, S. T. & SUNDARALINGAM, M. (1969). Acta Cryst. B25, 2509.
- 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, U.S.A.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). J. Chem. Phys. 42, 3175.
- WUNDERLICH, H., BERKING, B. & MOOTZ, D. (1970). 11. Diskussionstagung des Sektion für Kristallkunde des Deutschen Mineralog. Gesellschaft, Saarbrücken, Deutschland; Vortragsreferate S. 46.