

PITZER pour la discussion de tels modèles, qu'elle ne prend en considération que les effets entre les groupes substitués aux atomes de carbone adjacents. Dans le conformère du cycle ainsi obtenu les effets principaux ne sont pas ceux entre les atomes d'hydrogène attachés aux atomes de carbone adjacents, mais sont plutôt ceux constitués par les interactions trans-annulaires qui peuvent fournir des contributions assez importantes à l'énergie.

Ce travail a été exécuté avec l'aide financière du FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

L'un de nous (R.F.B.) remercie le BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, INTERNATIONAL DIVISION, Genève, et le FONDS DU CENTENAIRE DE L'E.P.F. pour l'octroi d'une bourse de recherche.

#### SUMMARY

The X-ray analysis of cyclononylamine hydrobromide has revealed that the asymmetric unit of this crystal contains two structurally different molecules. The carbon skeletons of these two molecules are asymmetric and, although closely similar in general arrangement, differ from one another in terms of bond angles and torsion angles. The observed C-C distances do not differ significantly from 1.54 Å; the C-C-C angles range from 111° to 124°, the mean value being 116° 43'. The torsion angles lie in the range 25° to 104°, syn-planar and anti-skew conformations being avoided in favour of nearly syn-skew. The most striking point of difference between the two independent molecules is the position of attachment of the amino group. The local environment of this group in one ring is quite different from that in the other. The two molecules are, in fact, conformational isomers of one another.

Laboratoire de chimie organique,  
Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich

---

### 3. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen

#### III. Die Struktur des Cyclododecans

von J. D. Dunitz und H. M. M. Shearer

(13. X. 59)

**1. Einleitung.** – Das Cyclododecan ist das kleinste bei Raumtemperatur kristallisierbare Cyclan. Es war Gegenstand einer von MÜLLER<sup>1)</sup> durchgeführten frühen RÖNTGEN-Untersuchung. MÜLLER schlug eine triklone Einheitszelle ( $a = 7,84$  Å,  $b = 5,44$  Å,  $c = 7,82$  Å,  $\alpha = 81,7^\circ$ ,  $\beta = 64,0^\circ$ ,  $\gamma = 81,0^\circ$ ) mit einer Molekel pro Zelle vor. Er beschrieb die Molekelform als die eines abgeplatteten Ellipsoides. Er versuchte jedoch nicht, eine ausführlichere Analyse zu machen. Als Teil einer allgemeinen Studie der Strukturen einfacher Ringverbindungen wurde nun eine um-

---

<sup>1)</sup> A. MÜLLER, *Helv. 16*, 155 (1933).

fassende RÖNTGEN-Strukturanalyse des Cyclododecans bei Raumtemperatur durchgeführt<sup>2)</sup>.

**2. Herstellung der Kristalle.** – Die auf gewohnte Weise aus Lösungen oder durch Sublimation gewonnenen Kristalle von Cyclododecan weisen eine ziemlich unregelmässige Form auf und sind daher für RÖNTGEN-Untersuchungen an Einkristallen nicht sehr geeignet. Da die Substanz zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten auf jeden Fall vor Luftzutritt geschützt werden musste, wurden kleine Mengen der geschmolzenen Verbindung in dünnwandige LINDEMANN-Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,45 mm eingeschlossen und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Auf diese Art konnten einige Millimeter lange, einen annähernd kreisförmigen Querschnitt aufweisende und praktisch unbeschränkt haltbare Kristalle erhalten werden. In allen Fällen waren die Kristalle mit der *c*-Achse fast parallel zur Länge der Kapillare ausgerichtet. Das Beugungsbild des Kristalles wurde daher durch die Verwendung einer Kombination von WEISSENBERG- und Präzessionskamera-Technik erhalten, wobei die *c*- bzw. *c*\*-Achse Rotationsachse war.

### 3. Dimensionen der Einheitszelle.

Monoklin:  $a = 13,274 \pm 0,012 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,279 \pm 0,009 \text{ \AA}$ ;  
 $c = 5,44 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  
 $\beta = 99^\circ 32' \pm 10'$ ;  $V = 589,7 \text{ \AA}^3$ .

Anzahl Molekeln pro Einheitszelle: 2.

Berechnete Dichte:  $0,948 \text{ g/cm}^3$ ; beobachtete Dichte:  $0,951 \text{ g/cm}^3$ .

Systematische Auslöschungen: hkl, falls  $h+k = 2n+1$ .

Die LAUE-Symmetrie  $2/m$  und die systematisch fehlenden Reflexionen sind verträglich mit den Raumgruppen  $C2 (C_2^3)$ ,  $Cm (C_s^3)$  und  $C2/m (C_{2h}^3)$ . Die bei den Zellkonstanten aufgeführten Fehler sind geschätzte Standardabweichungen. Die Werte für  $a \sin \beta$  und  $b$  wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate aus den auf einer hk0-WEISSENBERG-Aufnahme beobachteten  $\sin \theta$ -Werten mehrerer Reflexionen höherer Ordnung bestimmt. Auf diesen Film war mit einem dünnen Aluminiumdraht ein Aluminiumeichspektrum überlagert worden ( $a_0 = 4,0489 \text{ \AA}$  bei  $18^\circ$ )<sup>3)</sup>. Die übrigen Gitterkonstanten wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate von einer (h0l)-Präzessions-Aufnahme erhalten.

Die Beziehungen zwischen unserer bimolekularen C-zentrierten monoklinen und der von MÜLLER<sup>1)</sup> vorgeschlagenen monomolekularen triklinen Einheitszelle sind klar. MÜLLER's *b*-Achse entspricht unserer *c*-Achse, während seine *a*- und *c*-Achsen den Periodizitäten entlang unserer  $[110]$  und  $[1\bar{1}0]$  Flächendiagonalen ( $[\mathbf{a} + \mathbf{b}]/2 = 7,822 \text{ \AA}$ ) entsprechen.

**4. Intensitätsmessungen.** – Die (hk0), (hk1), (hk2), (hk3) und (hk4) Netzebenen wurden auf integrierten Äquiklinations-WEISSENBERG-Aufnahmen unter Verwendung von Kupfer  $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) festgehalten. Es wurden verschiedene Belichtungszeiten gewählt und bei jeder mehrere übereinandergelegte Filme gleichzeitig bestrahlt. So konnte ein Intensitätsbereich von ungefähr 50000:1 erfasst werden. Die Netzebenen (h0l), (h1l), (h2l), (0kl), (1kl), (hhl), ( $h, h \pm 2, l$ ), ( $h, h \pm 4, l$ ), ( $3h, h, l$ ) und ( $3h \pm 2, h, l$ ) wurden mit der Präzessionskamera und Molybdän  $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ) erhalten, wobei wiederum mehrere Belichtungszeiten gewählt wurden, um einen Intensitätsbereich von ungefähr 20000:1 zu überdecken. Mit Hilfe eines Intensitätsmaßstabes wurden auf jeder Ebene die relativen Intensitäten von Auge abgeschätzt, die Korrekturen für die normalen LORENTZ- und Polarisations-Faktoren angebracht und in die relativen Strukturamplituden umgewandelt. Die verschiedenen Schichten wurden dann mit Hilfe der zwischen ihnen bestehenden Beziehungen auf einen gemeinsamen Maßstab gebracht, mehrfache Beobachtungen gemittelt und die relativen Amplituden nach der Methode

<sup>2)</sup> Eine kurze Beschreibung der Ergebnisse dieser Arbeit ist bereits veröffentlicht worden. J. D. DUNITZ & H. M. M. SHEARER, Proc. chem. Soc. 1958, 348; 1959, 268. Um Missverständnisse zu vermeiden, sollte vielleicht erwähnt werden, dass das im ersten Artikel beschriebene Molekularmodell (hier als Struktur I bezeichnet) später als eines einer Gruppe von Möglichkeiten erkannt worden ist. Im zweiten Artikel haben wir diese verschiedenen Möglichkeiten diskutiert und das hier als Struktur VI bezeichnete Modell als das wahrscheinlichste ausgewählt.

<sup>3)</sup> Structure Reports 77, 3 (1947/48).

von WILSON<sup>4)</sup> in einen annähernd absoluten Maßstab umgewandelt. Von 370 Reflexionen mit einer bestimmbarer Intensität wurden 118 nur auf einer, 159 auf zwei, 50 auf drei, 37 auf vier und 6 auf fünf Filmserien gemessen. Eine statistische Betrachtung der mehrfachen Beobachtungen zeigt, dass die Standardabweichung (standard deviation) einer einzelnen solchen Beobachtung ungefähr gegeben ist durch:  $\sigma(F)_{\text{beob.}} = 0,3 + 0,04 F_{\text{beob.}}$ . Absorptionskorrekturen wurden keine angebracht und können wegen des kleinen, fast kreisförmigen Querschnittes des Kristalles (Durchmesser 0,45 mm) und der niedrigen Werte der linearen Absorptionskoeffizienten ( $\mu = 4,54$  und  $0,62 \text{ cm}^{-1}$  für Cu K $\alpha$ - bzw. Mo K $\alpha$ -Strahlung) als unnötig betrachtet werden.

**5. Strukturanalyse.** – Das hervorstechendste Merkmal der beobachteten Reflexionen ist der bei wachsendem Streuwinkel sehr ausgeprägte Intensitätsabfall. Eine erste Bestimmung eines ungefähren Maßstab- und Temperaturfaktors wurde nach der Methode von WILSON<sup>4)</sup> vorgenommen. Sie führte zu einem Wert für B von ungefähr  $10 \text{ \AA}^2$ , was auf eine bemerkenswert grosse mittlere Amplitude der thermischen Bewegung der Atome schliessen liess. Man muss dabei in Betracht ziehen, dass unsere Beobachtungen etwa  $40^\circ$  unter dem Schmelzpunkt des Kristalles ausgeführt wurden. (Der entsprechende Wert eines mittleren isotropen Temperaturfaktors in Benzol<sup>5)</sup>  $9^\circ$  unter dem Schmelzpunkt ist  $6 \text{ \AA}^2$ .) Die Reflexionen höherer Ordnung sind als Folge dieses starken Intensitätsabfalles sogar auf den am längsten belichteten Filmen schwach oder fehlen ganz. Diese Reflexionen sind daher grossen relativen Messfehlern unterworfen.

Das oben erwähnte Merkmal ist bei der Berechnung der PATTERSON-Funktion wichtig. Denn einerseits ergibt die Verwendung nichtmodifizierter  $F^2(\text{hkl})$ -Werte eine ungenügende Auflösung, andererseits bewirkt eine Schärfung der Spitzen der PATTERSON-Funktion im gewünschten Ausmasse eine Einführung ungewollter, falscher Einzelheiten, welche wegen der erhöhten Wichtigkeit der relativ unzuverlässigen Reflexe höherer Ordnung auftreten<sup>6)</sup>. Bei der Berechnung einer dreidimensionalen PATTERSON-Funktion für Cyclododecan schien es uns ratsam, eine Art Kompromiss zwischen den beiden Effekten zu schliessen. Wir benützten daher als Koeffizienten die Werte  $F^2(\text{hkl}) \exp[15 (\sin^2 \theta / \lambda^2)] / f_c^0$ , wobei  $f_c^0$  der Atomformfaktor für Kohlenstoff ist.

Die Hauptspitzen der resultierenden Funktion P ( $u, v, w$ ) liegen in oder nahe bei den in Fig. 1 abgebildeten Schnitten  $v = 0$  (oder  $15/30$ ) und  $v = 5/30$  (oder  $10/30$ ). Die Verteilung der Spitzen in  $v = 0$  zeigte deutlich, dass die Molekel eine zweifache Rotationsachse parallel zu  $b$  besitzt. Eine ausführlichere Untersuchung der Funktion ergab, dass die meisten Hauptspitzen als Verbindungsvektoren zwischen den Atomen eines Molekelmodelles, wie es in Fig. 2 dargestellt ist, mit seiner langen Achse fast parallel zu  $[102]$ , betrachtet werden können. Die vom Modell abgeleitete Vektordarstellung wird in Fig. 1 der PATTERSON-Funktion überlagert. Mit einer Molekel pro Gitterpunkt, bei gleichgerichteter Lage, ergäbe sich somit die Raumgruppe C2 ( $C_2^3$ ).

Auf dieser Stufe wurde, um sich über die Richtigkeit der vorgeschlagenen Struktur einigermassen Gewissheit zu verschaffen, für die (hk0)-Reflexionen niederer Ord-

<sup>4)</sup> A. J. C. WILSON, *Nature* **150**, 152 (1942).

<sup>5)</sup> E. G. COX, D. W. J. CRUICKSHANK & J. A. S. SMITH, *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 1 (1958).

<sup>6)</sup> Eine vorausgehende PATTERSON-Projektion P ( $u, v$ ), welche mit den Koeffizienten  $F^2(\text{hk0})/f_c^{02}$  gerechnet worden war, liess auf grosse Anhäufungen von Atomen mit einem Abstand von rund  $b/2$  schliessen. Sonst war diese Projektion nicht deutbar.

nung eine Strukturfaktorrechnung ausgeführt. Ein Vergleich zwischen den beobachteten und den berechneten F-Werten (Tab. 1) zeigte, obwohl die Übereinstimmung für Reflexionen mit grossem  $F_{\text{beob.}}$  im allgemeinen zufriedenstellend war, einige beträchtliche Unterschiede. Diese konnten durch kleine Verbesserungen der Atomparameter des Modelles nicht merkbar korrigiert werden. Die Unterschiede zeigen alle dasselbe Verhalten: ist  $F_{\text{beob.}}$  klein, so sind die berechneten Werte für

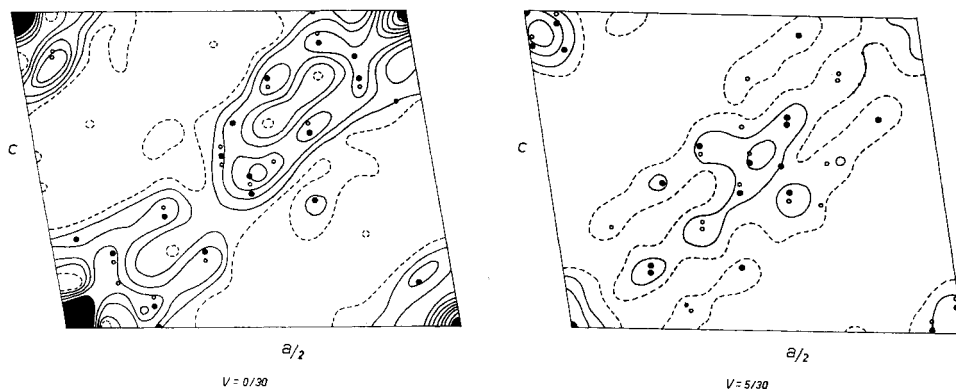


Fig. 1. PATTERSON-Funktion  $P(u, v, w)$

(a) Schnitt bei  $v = 0$ , (b) Schnitt bei  $v = 5/30$ . Die Höhenkurven wurden frei gewählt. Schwarze Punkte: Vektordarstellung der geordneten Struktur. Kreise: Durch die Unordnung erhaltene zusätzliche Vektoren

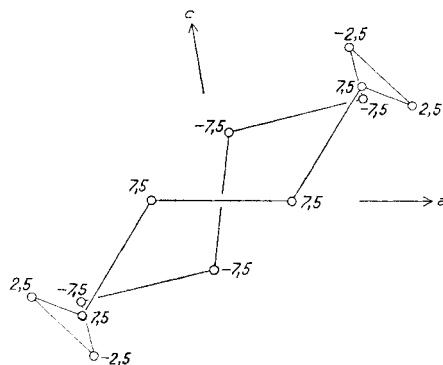


Fig. 2. Für die Lösung der PATTERSON-Funktion verwendetes Molekel-Modell

Die Zahlen geben die y-Koordinanten in Einheiten von  $b/30$

$F_A$  klein und für  $F_B$  gross. Da auf Grund der Übereinstimmung zwischen der nach dem Modell konstruierten Vektordarstellung und der PATTERSON-Funktion anzunehmen war, die Atomlagen seien ziemlich gut festgelegt, konnten diese Unterschiede nur mit der Hypothese, B sei Null für alle Reflexionen, beseitigt werden. Dies würde bedeuten, dass die Struktur zentrosymmetrisch mit der Raumgruppe  $C2/m$  ( $C_{2h}^3$ ) wäre. Das Vorhandensein eines Symmetriezentrums im Kristall konnte durch stati-

stische Methoden bestätigt werden, nämlich durch die Berechnung des WILSON-Verhältnisses<sup>7)</sup> und den Verteilungstest von HOWELLS, PHILLIPS & ROGERS<sup>8)</sup>.

Die Raumgruppe  $C2/m$  ( $C_{2h}^3$ ) würde bei nur einer Molekel pro Gitterpunkt verlangen, dass jede Punktsymmetrie  $2/m$  ( $C_{2h}$ ) aufweist. Offensichtlich kann die Verteilung der Spitzen der PATTERSON-Funktion mit dieser Bedingung nicht in Einklang gebracht werden. Eine allgemeine Betrachtung von Molekelmodellen lässt annehmen,

Tabelle 1. Vergleich der  $F_{\text{beob.}}$ - und  $F_{\text{ber.}}$ -Werte unter Annahme einer geordneten  $C_2$ -Struktur

hkl	$F_{\text{beob.}}$	$F_A$	$F_B$	$F_{\text{ber.}}$
200	22,5	+ 18,4	—	18,4
400	32,1	— 31,5	—	31,5
600	15,8	+ 15,8	—	15,8
800	6,3	+ 7,3	—	7,3
110	23,0	+ 24,1	— 2,7	24,3
310	28,5	— 26,8	— 8,7	28,2
510	0,5	— 0,8	— 7,0	7,1
710	8,1	+ 5,9	— 10,2	11,8
020	43,1	— 46,0	—	46,0
220	28,1	— 27,0	— 6,0	27,7
420	0,5	+ 0,5	+ 4,9	4,9
620	1,4	— 1,8	+ 4,2	4,6
130	6,3	— 0,3	— 2,1	2,1
330	0,5	— 0,2	+ 1,4	1,4
530	0,5	+ 1,1	+ 15,3	15,3
730	0,7	— 0,6	+ 4,4	4,4
040	22,6	+ 24,6	—	24,6
240	8,9	+ 10,6	— 3,4	11,1
640	2,4	— 2,6	+ 3,1	4,0
150	1,0	— 1,3	— 0,9	1,6
350	1,2	+ 2,0	— 2,3	3,0

dass solche mit  $2/m$ -Symmetrie stereochemisch unwahrscheinlich sind. Die andere Möglichkeit ist, dass die Struktur ungeordnet ist. Jeder Gitterpunkt kann dann entweder durch die in Fig. 2 beschriebene Molekel oder durch deren Enantiomorphes besetzt sein. Die enantiomorphe Molekel wird durch Umkehrung des Vorzeichens der  $y$ -Koordinaten unter Beibehaltung der  $x$ - und  $z$ -Koordinaten, d. h. durch Spiegelung an der Ebene  $y = 0$  erhalten. Jedem Gitterpunkt sind daher *zwei* Molekeln mit je einem statistischen Gewicht  $1/2$  zugeordnet. Die Bedingungen für eine  $C2/m$ -Raumgruppe sind somit in einem statistischen Sinne erfüllt.

Obwohl die intramolekularen Vektor-Gruppen beider Molekeln identisch sind, zeigen die intermolekularen Vektoren der geordneten und ungeordneten Struktur deutliche Unterschiede. In der geordneten Struktur entsprechen die intermolekularen den intramolekularen Vektoren, welche nur durch eine Gitter-Translation verschoben

<sup>7)</sup> A. J. C. WILSON, Acta crystallogr. 2, 318 (1949).

<sup>8)</sup> E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS & D. ROGERS, Acta crystallogr. 3, 210 (1950).

wurden. In der ungeordneten Struktur sollten jedoch weitere intermolekulare Vektoren auftreten. Fig. 1 zeigt diese zusätzlichen Vektoren, und es ist offensichtlich, dass ihre Einführung die Übereinstimmung mit der PATTERN-Funktion wesentlich verbessert. Fast ausnahmslos können jetzt die bei der Annahme einer geordneten Struktur noch nicht erklärten Merkmale befriedigend begründet werden. Es wurde auch eine entsprechende Verbesserung in der Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Strukturfaktoren erhalten. Der R-Faktor für die (hk0)-Reflexionen der geordneten Struktur (Definition:  $R = \sum |F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}| / \sum |F_{\text{beob.}}|$ ) ergab 0,25 ( $B = 12 \text{ \AA}^2$ ), für die ungeordnete Struktur fiel er auf 0,16 ( $B = 9 \text{ \AA}^2$ ).<sup>9)</sup>

**6. Koordinaten-Verfeinerung.** – Zur Verfeinerung der Atomkoordinaten in den (010)- und (001)-Projektionen wurden zuerst zweidimensionale Methoden angewandt. So wurden in jedem Fall eine  $F_{\text{beob.}}$ - und zwei  $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}$ -Synthesen berechnet. Diese Rechnungen hatten eine merkliche Senkung des R-Faktors für die «geordnete» (010)-Projektion (von 0,21 auf 0,13), jedoch fast keine Änderung für die (001)-Projektion zur Folge. Wegen der in beiden Projektionen auftretenden aus-

Tabelle 2. Koordinaten der Kohlenstoffatome bezogen auf die Kristallachsen

Atome	Modelle I–IV			Atome	Modelle V–VI		
	$x/a$	$\pm y/b$	$z/c$		$x/a$	$\pm y/b$	$z/c$
1	0,0545	0,257	–0,024	1	0,0545	0,257	–0,024
2	0,136	0,231	0,208	2 A	0,130	0,231	0,228
3	0,172	0,063	0,181	3	0,172	0,063	0,181
4	0,130	0,060	0,346	4	0,130	0,060	0,346
5	0,124	0,231	0,250	5 A	0,130	0,231	0,228
6	0,013	0,260	0,143	6	0,013	0,260	0,143

Tabelle 3. Koordinaten der Kohlenstoffatome (in  $\text{\AA}$ ) bezogen auf die molekularen Achsen

Atome	Modelle I–IV			Atome	Modelle V–VI		
	X	$\pm Y$	Z		X	$\pm Y$	Z
1	0,567	2,128	0,500	1	0,567	2,128	0,500
2	0,144	1,912	1,960	2 A	0	1,912	1,954
3	0,572	0,522	2,261	3	0,572	0,522	2,261
4	–0,561	0,497	2,265	4	–0,561	0,497	2,265
5	–0,155	1,912	1,948	5 A	0	1,912	1,954
6	–0,571	2,153	0,515	6	–0,571	2,153	0,515

gedehnten Überlappung der Atome schien es zwecklos, mit der zweidimensionalen Verfeinerung weiterzufahren. Wir gingen deshalb zur dreidimensionalen Analyse über.

Zwei sich folgende dreidimensionale  $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}$ -Differenzsynthesen ergaben die in Tab. 2 links aufgeführten Atomkoordinaten. Für einige Zwecke ist es bequemer, die Koordinaten auf Molekelachsen zu beziehen (Tab. 3). Die der Lage der beiden

<sup>9)</sup> Man beachte, dass in allen nachfolgenden Vergleichen von  $F_{\text{beob.}}$  und  $F_{\text{ber.}}$  der Temperaturfaktor-Parameter B isotrop und für alle Kohlenstoffatome gleich angenommen wurde. Bei jedem solchen Vergleich wurde der Wert von B so angepasst, dass sich eine optimale Übereinstimmung für eine gegebene Anordnung der Atomlagen ergab.

Molekeln in der Einheitszelle entsprechenden Ursprungspunkte der Achsen liegen bei den Gitterpunkten (000) und (1/2, 1/2, 0). Die molekulare Achse *B* fällt mit der Symmetrieachse des Kristalls zusammen. Die anderen Achsen liegen in der (010)-Ebene. Die Richtung der *C*-Achse ist durch die Lage der Mittelpunkte der auf diese Ebene projizierten Atompaare 1 und 6, 2 und 5 sowie 3 und 4 festgelegt. Sie stimmt mit der aus diesen Punkten errechneten Regressionsgeraden überein. *A* steht senkrecht auf *B* und *C*. Die auf diese Achsen bezogenen Koordinaten sind in Tab. 3 aufgeführt.

Der mit den Koordinaten aus Tab. 2 erhaltene *R*-Wert beträgt 0,21 ( $B = 9,8 \text{ \AA}^2$ ) im Vergleich zum Anfangswert von 0,24 ( $B = 9,0 \text{ \AA}^2$ ). Die Strukturfaktoren sind in Tab. 4 aufgezeichnet, wobei die berechneten Werte in der Kolonne (3) stehen. Die hier angegebenen *R*-Werte sind viel grösser als die in Arbeiten solcher Art normalerweise aufgeführten (0,1). Dies scheint mit unserer Schätzung von ungefähr 0,04 *F* für die Standardabweichung eines einzelnen beobachteten *F*-Wertes im Widerspruch zu stehen oder aber anzuzeigen, dass der Verfeinerungsprozess noch längst nicht abgeschlossen ist. In der letzten  $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}$ -Synthese ist jedoch der Gradient der Elektronendichte bei den Atomzentren praktisch Null, und es erscheint ganz unwahrscheinlich, dass eine weitere Differenzsynthese zu Parametern mit einem signifikant niedrigeren *R*-Wert führen würde. Indessen muss beachtet werden, dass der von unseren Beobachtungen eingeschlossene Intensitätsbereich viel grösser (50000:1) als der gewöhnlich verwendete ist. Eine beträchtliche Anzahl Reflexionen, welche normalerweise unter die nicht beobachteten eingereicht würde, ist hier, natürlich mit einer relativ schlechten Genauigkeit, aufgeführt und in die Berechnung des *R*-Wertes eingeschlossen worden. Wenn wir andererseits alle jene Reflexionen, wo  $F_{\text{beob.}} < 2$  ist, von der Berechnung ausschliessen, fällt *R* mit einem Schlag auf 0,14. Oder, geben wir jedem  $F_{\text{beob.}}$  einen Bereich  $\sigma(F_{\text{beob.}})$  und schliessen nur den Anteil ein, in welchem  $|F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}|$  das zugehörige  $\sigma(F_{\text{beob.}})$  überschreitet, so fällt *R* ebenfalls auf 0,14. Man sieht daraus, dass der abnorm grosse *R*-Faktor im wesentlichen Folge des grossen Anteils in unsere Daten eingeschlossener sehr schwacher Reflexionen ist. Darüber hinaus wurden bei den berechneten Strukturfaktorwerten die Anteile der Wasserstoffatome und die anisotrope thermische Bewegung der Atome nicht berücksichtigt.

Die Standardabweichung der Atomkoordinaten wurde 1. nach der Methode von COCHRAN<sup>10)</sup> und 2. nach der von CRUICKSHANK<sup>11)</sup> abgeschätzt. In beiden Fällen waren die in den drei Achsenrichtungen erhaltenen Werte ähnlich. Der radiale Fehler der Atomlagen ergab sich als 0,010 bzw. 0,015 Å. Da die erste Methode eher zu kleine Werte liefert, kann man als ungefähren Wert von  $\sigma(r)$  etwa 0,014 Å annehmen.

**7. Molekel-Modelle.** – Da die Cyclododecan-Molekel eine zweifache Rotationsachse parallel *b* besitzt, kann man ihr Kohlenstoffgerüst durch Angabe der Koordinaten von sechs kristallographisch unabhängigen, eine halbe Molekel umfassenden Kohlenstoffatomen definieren. Aus Tab. 2 ist ersichtlich, dass jedes Atom der kristallographisch asymmetrischen Einheit mit positiver oder negativer *y*-Koordinate gewählt werden kann. Die eine Position entspricht einem Atom in der «Standard-

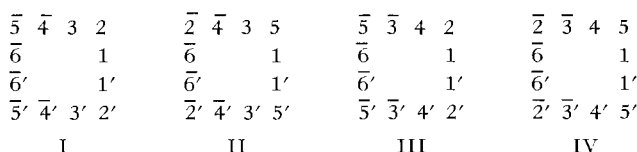
<sup>10)</sup> W. COCHRAN, *Acta crystallogr.* 4, 81 (1951).

<sup>11)</sup> D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta crystallogr.* 2, 65 (1949).

*Tabelle 4.* Die fünf Kolonnen sind: (1) hkl; (2)  $\bar{F}_{\text{beob.}}$ ; (3)  $\bar{F}_{\text{ber.}}$  aus den Koordinaten aus Tabelle 2; (4)  $\bar{F}_{\text{ber.}}$  aus den A-Koordinaten; (5)  $\sigma(\bar{F}_{\text{beob.}})$ , geschätzte Standard Abweichung der  $\bar{F}_{\text{beob.}}$ .

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80																				

Molekel» die andere dem durch die statistische Spiegelebene entstandenen äquivalenten Atom. Leider wissen wir nicht, welches Vorzeichen welchem zuzuordnen ist. Tab. 2 führt daher nicht zu einer einzig möglichen Molekelstruktur, sondern zu einer Anzahl Möglichkeiten. So kann man z. B. von Atom 1 entweder zu Atom 2 oder zu 5 weiterschreiten. Es ist jedoch nur eines davon wirklich an 1 gebunden, das andere ist die Spiegelung des an Atom 6 gebundenen. Von Atom 2 oder 5 kann entweder zu 3 oder 4 weitergegangen werden. So können die Atome in einer grossen Zahl verschiedener Möglichkeiten zusammengefügt werden. Eliminiert man jedoch die unvernünftigen Anordnungen, so bleiben noch vier Molekelmodelle und deren Spiegelbilder übrig. Diese Modelle werden nachfolgend dargestellt, und ihre Molekeldimensionen sind in Tab. 5 aufgeführt. (Erläuterungen:  $\bar{2}$  bedeutet, dass die negative  $y$ -Koordinate des Atoms 2 gewählt wurde;  $2'$  gibt das Atom bei  $(-x, \pm y, -z)$  an, welches durch Rotation von 2 um die  $b$ -Achse erhalten wurde.)



Alle Modelle haben gewisse Ähnlichkeiten. Sie sind aus vier planaren Ketten von je vier Atomen zusammengesetzt. Zwei Ketten werden jeweils durch ein gemeinsames Endglied miteinander verknüpft. Die Modelle unterscheiden sich natürlich in Bindungslängen, Bindungswinkeln und Torsionswinkeln (Tab. 5). In bezug auf diese sind I und II einander ähnlich. Sie enthalten beide eine annähernd anti-schiefe Konstellation der durch die gemeinsamen Atome gebildeten Bindungen und ungefähr eine  $\bar{4}2m$ -Symmetrie der Molekeln. III und IV enthalten bei jenen Bindungen eine annähernd syn-schiefe Konstellation und ungefähr eine  $422$ -Symmetrie.

Der nächste Schritt besteht darin, zwischen diesen vier Möglichkeiten zu unterscheiden. Es können bestimmte Eigenschaften der wirklichen Molekel angenommen werden, so z. B., dass die Bindungen normale einfache C-C-Bindungen mit einer Länge von 1,54 Å und die Bindungswinkel annähernd tetraedisch sind. Die vier Modelle können nun im Rahmen der experimentellen Genauigkeit auf diese Eigenschaften hin geprüft werden. Diejenigen Modelle, welche die Bedingungen erfüllen, müssen als mögliche Molekelstrukturen zugelassen werden. Dieses Problem hängt offensichtlich ganz von der Genauigkeit der Bestimmung der Atomkoordinaten ab. Wenn wir einen Wert von 0,014 Å für  $\sigma(r)$  annehmen, wären die entsprechenden Standardabweichungen in den Bindungslängen und Bindungswinkeln ungefähr 0,02 Å bzw.  $1,2^\circ$  für annähernd tetraedische Winkel.

Die Strukturen II, III und IV können allein schon auf Grund der Betrachtung der Bindungslängen verworfen werden. Jede dieser Strukturen enthält Bindungen, welche sich von unserem angenommenen Wert um mehr als 0,06 Å, d. h. dreimal die Standardabweichung für Bindungslängen unterscheiden. Die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Unterschied durch Zufall auftritt, ist 0,1%. Die Differenzen zwischen diesen Bindungen und unserem Standard sind hoch signifikant. Dies würde, hätten wir nicht soweit die Überlappungseffekte vernachlässigt, nur noch Struktur I zur Be-

Tabelle 5. *Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel für die vier möglichen Molekelmodelle (I–IV) des Kohlenstoffringes*

I		II		III		IV	
1'–1	1,512 Å	1'–1	1,512 Å	1'–1	1,512 Å	1'–1	1,512 Å
1–2	1,535	1–5	1,632	1–2	1,535	1–5	1,632
2–3	1,486	5–3	1,600	2–4	1,611	5–4	1,507
3–4	1,523	3–4	1,523	4–3	1,523	4–3	1,523
4–5	1,507	4–2	1,611	3–5	1,600	3–2	1,486
5–6	1,511	2–6	1,630	5–6	1,511	2–6	1,630
6–6'	1,537	6–6'	1,537	6–6'	1,537	6–6'	1,537
1'–1–2	115,0°	1'–1–5	104,7°	1'–1–2	115,0°	1'–1–5	104,7°
1–2–3	104,1	1–5–3	95,0	1–2–4	115,1	1–5–4	115,5
2–3–4	114,4	5–3–4	104,1	2–4–3	105,2	5–4–3	115,3
3–4–5	115,3	3–4–2	105,2	4–3–5	104,1	4–3–2	114,4
4–5–6	106,0	4–2–6	96,1	3–5–6	116,7	3–2–6	116,3
5–6–6'	115,5	2–6–6'	105,6	5–6–6'	115,5	2–6–6'	105,6
1'–1	+162,2°	1'–1	+164,4°	1'–1	+162,2°	1'–1	+164,4°
1–2	–106,3	1–5	–117,7	1–2	–62,3	1–5	–78,7
2–3	+103,2	5–3	+114,4	2–4	–75,1	5–4	–58,4
3–4	–153,7	3–4	–157,0	4–3	+157,0	4–3	+153,7
4–5	+102,7	4–2	+114,3	3–5	–76,3	3–2	–60,1
5–6	–104,9	2–6	–116,2	5–6	–60,3	2–6	–76,8
6–6'	+159,7	6–6	+162,5	6–6'	+159,7	6–6'	+162,5

trachtung übriggelassen. Diese Effekte treten bei der Struktur dieser Verbindung besonders stark in Erscheinung, sogar in drei Dimensionen.

**8. Der Überlappungs-Effekt.** – Der für  $\sigma(r) \approx 0,014$  Å nach den üblichen Methoden erhaltene Wert gilt streng genommen nur für vollständig aufgelöste Atome. Er kann daher für diese Struktur nicht als der Wirklichkeit entsprechende Schätzung betrachtet werden, da ja wegen der Unordnung und der grossen thermischen Bewegung keines der Atome die Auflösungskriterien erfüllt. Speziell für die Atome 2 und 5, welche in der ungeordneten Struktur nur um 0,30 Å voneinander entfernt sind, überlappen sich die einzelnen Elektronendichtefunktionen so stark, dass sich die resultierende Funktion kaum von einer unterscheidet, die von zwei zusammenfallenden Atomen herrührt (Fig. 3). Dies gilt noch ganz besonders dann, wenn bei den Temperaturfaktoren einige Variationsmöglichkeiten zugelassen sind. Das bedeutet, dass besonders für jenes Atompaar die Unsicherheit in der Lage viel grösser ist als oben angegeben.

Es kann leicht gezeigt werden, dass in einer künstlich hergestellten Differenzenaufzeichnung der bei einem Lagefehler eines angenommenen Atomzentrums auftretende Gradient durch die Anwesenheit überlappender Atome gesenkt wird. Die durch die normale Formel gefundene Verschiebung<sup>10)</sup>

$$\Delta(x) = \frac{\partial D / \partial x}{2 p \varrho(0)}$$

ist daher in einem solchen Falle zu klein.

Betrachtungen dieser Art zeigen, dass die Standardabweichung für die Atome 2 und 5 entlang der die Atomzentren verbindenden Geraden viel grösser ist als die durch die übliche Formel angegebene. Sogar ein vollständiges Zusammenfallen dieser

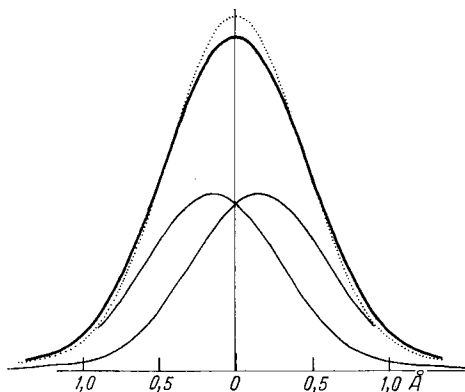


Fig. 3. Elektronendichte-Funktionen für:

- ..... Einzelnes Kohlenstoffatom  
 — Zwei im Abstand von 0,3 Å befindliche «halbe» Kohlenstoffatome  
 — Überlagerung der beiden «halben» Kohlenstoffatome  
 B wurde als 9,4 Å<sup>2</sup> angenommen

Atome wäre mit den beobachteten Werten genau so verträglich wie die Trennung um 0,30 Å.

Wird die Distanz zwischen diesen Atomen durch eine Verschiebung beider in den ungefähren Mittelpunkt ihrer früheren Lagen zu Null gemacht, so fallen die Strukturen I und II in die gemeinsame Struktur V und entsprechend III und IV in VI zusammen.



Tabelle 6. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel für die Molekelmodelle V–VI

V		VI		V		VI	
1'-1	1,512Å	1'-1	1,512Å	3-4-5A	109,9°	4-3-5A	109,2°
1-2A	1,573	1'-2A	1,573	4-5A-6	101,2	3-5A-6	117,4
2A-3	1,536	2A-4	1,555	5A-6-6'	110,2	5A-6-6'	110,2
3-4	1,523	4-3	1,523	1-1'	+163,3	1'-1	+163,3
4-5A	1,555	3-5A	1,536	1-2	-112,5	1-2A	-70,2
5A-6	1,564	5A-6	1,564	2A-3	+109,2	2A-4	-67,0
6-6'	1,537	6-6'	1,537	3-4	-155,3	4-3	+155,3
1'-1-2A	109,8°	1'-1-2A	109,8°	4-5A	+109,3	3-5A	-67,8
1-2A-3	100,1	1-2A-4	116,2	5A-6	-111,4	5A-6	-68,9
2A-3-4	109,2	2A-4-3	109,9	6-6'	+161,2	6-6'	+161,2

Diese Änderung bewirkt eine offensichtliche Verbesserung in den Molekeldimensionen des syn-schiefen Modelles VI und ebenso eine etwas weniger ausgesprochene Verschlechterung in den Dimensionen des anti-schiefen Modelles V. Die modifizierten Molekeldimensionen sind in Tab. 6 aufgeführt. Die neuen Koordinaten (A) der Atome 2 und 5 sind in den Tab. 2 und 3 (rechts) gegeben. Eine erneute Strukturfaktorrechnung mit den korrigierten Koordinaten ergibt wiederum ein  $R = 0,21$  ( $B = 10,2 \text{ \AA}^2$ ). Die Veränderungen der Strukturfaktoren (diese sind in Tab. 4, Kolonne 4, aufgeführt), welche von der Überlagerung der Atome herrühren, können mehr oder weniger durch eine allgemeine Erhöhung des Temperaturfaktor-Parameters kompensiert werden.

Die Unempfindlichkeit der Strukturfaktoren in bezug auf eine Änderung dieser Art ist folgendermassen ersichtlich: Die Änderung des berechneten Strukturfaktorwertes bei einer Verschiebung der Atome 2 und 5 in die mittlere Position ist gegeben durch:

$$\Delta F = 8f \cos 2\pi (hx_0 + lz_0) \cos 2\pi ky [1 - \cos 2\pi (hx_1 + lz_1)],$$

wobei  $f$  der Atomformfaktor,  $(x_0, y, z_0)$  die Koordinaten des Mittelpunktes und  $\pm (x_1, 0, z_1)$  die Koordinaten der getrennten Atome relativ zu diesem Punkt sind. Die  $y$ -Koordinaten bleiben ungeändert. In unserem Falle ( $x_1 = 0,006$ ;  $z_1 = -0,021$ ) ist die Bewegung der Atome ungefähr rechtwinklig zur  $(201)$ -Ebene. Die grössten Änderungen treten daher bei Ebenen parallel zu  $(\bar{2}01)$  auf. Für die Ebenen niedriger Ordnung ist  $\cos 2\pi (hx_1 + lz_1)$  annähernd 1, und für diejenigen höherer Ordnung ist  $f$  klein. Daraus folgt, dass  $\Delta F$  nie gross wird. Der effektive Wert beträgt 0,7 für die  $(\bar{2}01)$ , 1,3 für die  $(402)$ , 1,1 für die  $(\bar{6}03)$ , 0,6 für die  $(\bar{8}04)$  und 0,2 für die  $(\bar{1}0 \cdot 0 \cdot 5)$ -Reflexionen. Für alle anderen Reflexionen ist  $\Delta F$  kleiner. Anschliessend werden die Resultate eines Vergleiches von  $\Delta F$  mit  $\sigma(F_{\text{beob.}})$  aufgeführt.

	Anzahl Reflexionen	Bessere Übereinstimmung mit Tabelle 4	
		(3)	(4)
$\Delta F \leq \sigma(F_{\text{beob.}})$	339	104	125
$\sigma(F_{\text{beob.}}) < \Delta F \leq 2 \sigma(F_{\text{beob.}})$	23	11	12
$2 \sigma(F_{\text{beob.}}) < \Delta F \leq 3 \sigma(F_{\text{beob.}})$	3	2	1
$3 \sigma(F_{\text{beob.}}) < \Delta F$	5	4	1

Wenn wir bedenken, dass 1. die  $\sigma(F_{\text{beob.}})$ -Werte selbst nur sehr ungefähre Schätzungen sind und 2. die Beiträge der Wasserstoffatome nicht berücksichtigt wurden, sehen wir, dass die Strukturfaktoren auf Parameteränderungen viel zu unempfindlich sind, um irgendeine Entscheidung zuzulassen. Die beiden extremen Koordinatenanordnungen I, II, III, IV einerseits und V, VI andererseits sind daher gleich verträglich mit unseren RÖNTGEN-Untersuchungsdaten. Die Standardabweichung in den Lagen der Atome 2 und 5, speziell entlang der Geraden durch die Zentren, muss viel grösser als der vorher abgeschätzte Wert sein.

**9. Aussagen aus der Lage der Wasserstoffatome.** – Von den sechs Molekelmodellen haben I, II, V eine anti-schiefe und III, IV und VI eine syn-schiefe Konstellation. Auf Grund der Bindungs-Längen und -Winkel ist die erste Gruppe

am besten durch I vertreten, die zweite durch VI. Bei Berücksichtigung der Unordnung ist die Lage der an die Atome 2 und 5 gebundenen H-Atome der einzige wichtige Unterscheidungspunkt der beiden Modelle. Da die Wasserstoffatome bei der Strukturfaktor-Rechnung nicht eingeschlossen wurden, sind in der letzten Differenzsynthese einige auf ihre Lage deutende Anzeichen zu erwarten. Diese sollten als kleine Erhöhungen der restlichen Elektronendichte in Erscheinung treten und so eine Möglichkeit zur Unterscheidung der Modelle liefern. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden unter Annahme normaler Bindungs-Längen und -Winkel für beide Molekelmodelle berechnet und die noch vorhandene Elektronendichte an jenen Punkten bestimmt. Die erhaltenen Resultate werden in Tab. 7 wiedergegeben. Alle Wasserstoffatome der Struktur VI treten in positiven Gebieten und normalerweise in der Nähe kleiner Spitzen auf. Dasselbe gilt mit zwei Ausnahmen auch für die Struktur I. Die Ausnahmen treten bei den fraglichen Wasserstoffatomen auf, welche in leicht negative Gebiete fallen<sup>12)</sup>. Dieser Test unterstützt somit die syn-schiefe Struktur VI. Er kann jedoch kaum als schlüssig betrachtet werden, da die restliche Elektronendichte mit einem ziemlich grossen statistischen Unsicherheitsfaktor behaftet ist.

Tabelle 7. Werte der restlichen Elektronendichte (in  $e\text{\AA}^{-3}$ ) bei den berechneten Wasserstofflagen für die Modelle I und VI<sup>12)</sup>

Die berechnete Höhe eines «halben-Wasserstoff»-Atoms (Annahme für B:  $14 \text{ \AA}^2$ ) ist  $0,14 e\text{\AA}^{-3}$   
Die geschätzte Standardabweichung der Elektronendichte beträgt  $0,07 e\text{\AA}^{-3}$

	I (anti-schief)	VI (syn-schief)
H (1)	0,07; 0,19	0,07; 0,19
H (2)	- 0,07; 0,07	0,10; 0,07
H (3)	0,05; 0,14	0,05; 0,14
H (4)	0,19; 0,06	0,19; 0,06
H (5)	0,12; - 0,05	0,12; 0,14
H (6)	0,24; 0,13	0,24; 0,13

**10. Diskussion.** – Die RÖNTGEN-Untersuchung allein gestattet noch keine eindeutige Entscheidung zwischen den Modellen mit syn- oder anti-schiefer Konstellation der Bindungen bei den Atomen 2 und 5. Eine Betrachtung des für die beiden Modelle zu erwartenden PITZER-Potentials<sup>13)</sup> spricht jedoch stark für die Richtigkeit des ersten. Wir haben unter Verwendung von KUHN's Kurve<sup>14)</sup> der potentiellen Energie eine grobe Abschätzung der Grösse dieses Potentials gemacht. Für das anti-schiefe Modell wurde dabei ein Wert von ungefähr 23 kcal/Mol, für das syn-schiefe einer von ungefähr 5 kcal/Mol, beide bezogen auf Cyclohexan, berechnet. Der aus thermochemischen Messungen erhaltene Wert ist  $3,4 \pm 1,2 \text{ kcal/Mol}$ <sup>15)</sup>. Obwohl die

<sup>12)</sup> Den numerischen Werten der Tabelle sollte kein übermässiges Gewicht zugelegt werden. In der  $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}$ -Differenzsynthese wurden die  $F_{\text{beob.}}$ -Werte auf den Maßstab der  $F_{\text{ber.}}$ -Werte gebracht, welche nur auf Grund der Kohlenstoffatome berechnet worden waren. Eine Berücksichtigung der Wasserstoffatome würde die  $F_{\text{beob.}}$ -Werte um ca. 4% erhöhen. Darüber hinaus war kein dem F (000) entsprechender Wert in die Differenzsynthese eingeschlossen worden. Die Tabellenwerte müssen daher um  $0,08 e\text{\AA}^{-3}$  erhöht werden.

<sup>13)</sup> K. S. PITZER, Science 101, 672 (1945).

<sup>14)</sup> H. KUHN, J. chem. Physics 75, 843 (1947).

<sup>15)</sup> H. VAN KAMP, Dissertation, Amsterdam 1957.

Übereinstimmung zwischen dem geschätzten Potential des syn-schiefes Modelles mit dem experimentell bestimmten Wert wahrscheinlich Zufall ist, fällt die starke Diskrepanz gegenüber dem anderen Modell mit seinen acht energetisch ungünstigen anti-schiefen Konstellationen auf.

Die im syn-schiefen Modell gefundene Anordnung der C-C-Bindungen um die Atome 2 und 5 wurde ebenfalls in Kohlenstoffskeletten von Derivaten des Cyclononans<sup>16)</sup> und Cyclodecans<sup>17)</sup> festgestellt. Sie scheint ein charakteristisches Merkmal der Ringe mittlerer Grösse zu sein. Anti-schiefe Konstellationen scheinen hingegen nur sehr selten aufzutreten.

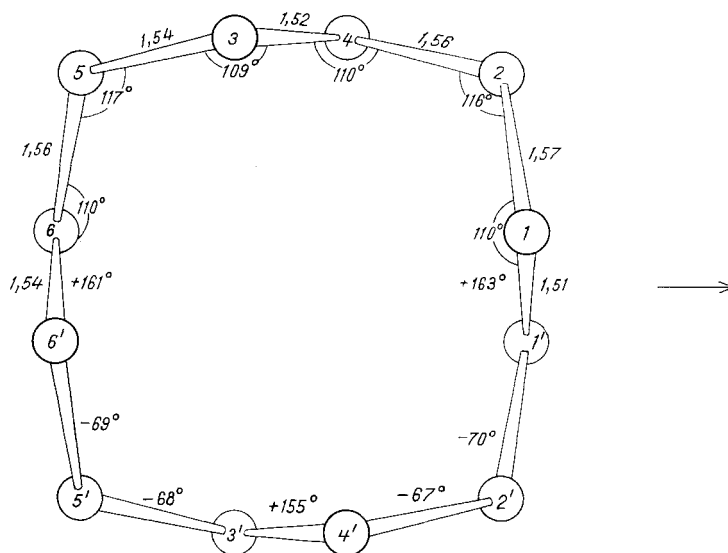


Fig. 4. Kohlenstoffgerüst der Cyclododecan-Molekel

Die Zahlen in der unteren Hälfte der Zeichnung geben die Torsionswinkel um die betreffende Bindung an. Der Pfeil entspricht der Richtung der kristallographischen Symmetrieachse

Ein Abwägen der gewonnenen Aussagen ergibt, dass von allen mehr oder weniger mit den röntgenographischen Daten in Einklang stehenden Modellen VI oder ein sehr ähnliches das wahrscheinlichste ist. Fig. 4 zeigt das Kohlenstoffgerüst dieses Modelles. Wie die anderen auch, besteht es aus vier annähernd planaren Zickzackketten mit je vier Atomen. Je zwei aufeinanderfolgende Ketten haben ein gemeinsames Endglied. Diese Kettenstruktur gleicht derjenigen der n-Paraffine. Die Abstände zwischen gegenüberliegenden Ketten innerhalb der Molekel (4,28 Å und 4,53 Å) sind jedoch etwas grösser als die Kettenabstände der n-Paraffine. Sie sind auch grösser als die Abstände benachbarter Molekeln im Cyclododecan. Die Konstellationen bei den durch die gemeinsamen Atome gebildeten Bindungen sind beide fast syn-schief und gleichgerichtet. Die Molekel kann natürlich auch aus vier Gruppen, wie in Fig. 5 dargestellt, aufgebaut werden. Es hätte dann jede Gruppe zwei Glieder mit jedem Nachbarn gemeinsam. Obwohl die kristallographisch aufgezwungene Sym-

<sup>16)</sup> R. BRYAN & J. D. DUNITZ, *Helv.* 43, 3 (1960).

<sup>17)</sup> J. D. DUNITZ & E. HUBER-BUSER, noch nicht publizierte Arbeit.

metrie nur 2 (C<sub>2</sub>) ist, stimmt die Anordnung der beobachteten Koordinaten fast genau mit einer 222-(D<sub>2</sub>)-Symmetrie überein. In der Tat können sogar Abweichungen von einer 422-(D<sub>4</sub>)-Symmetrie kaum als signifikant angenommen werden, wenn man bedenkt, wie unsicher die Bestimmung der Atomkoordinaten ist.

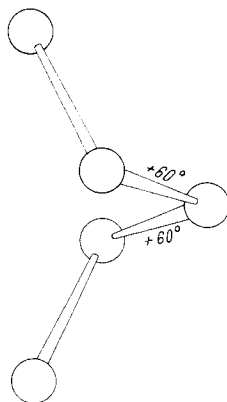


Fig. 5. Anordnung der Atome für zwei im gleichen Drehsinne aufeinanderfolgende syn-schiefe Konstellationen

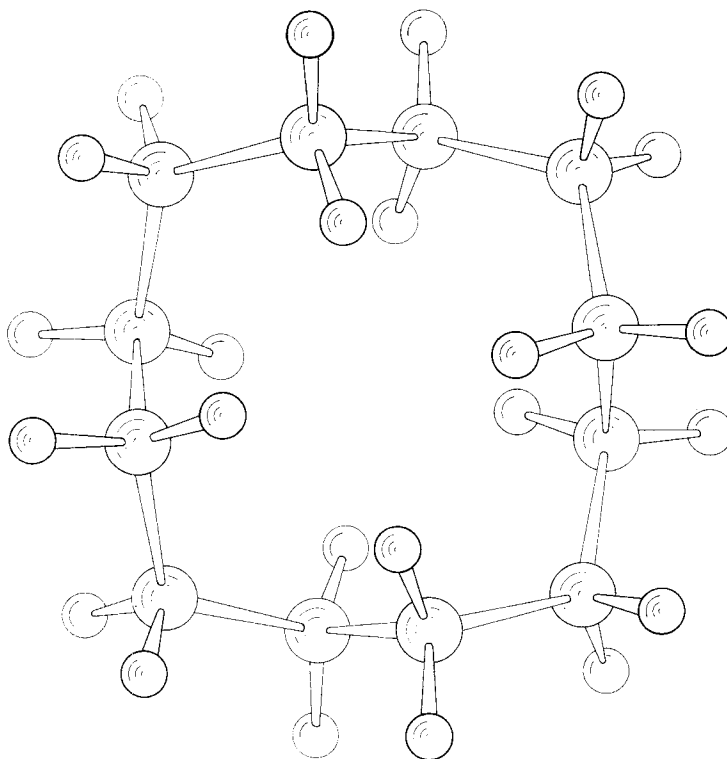
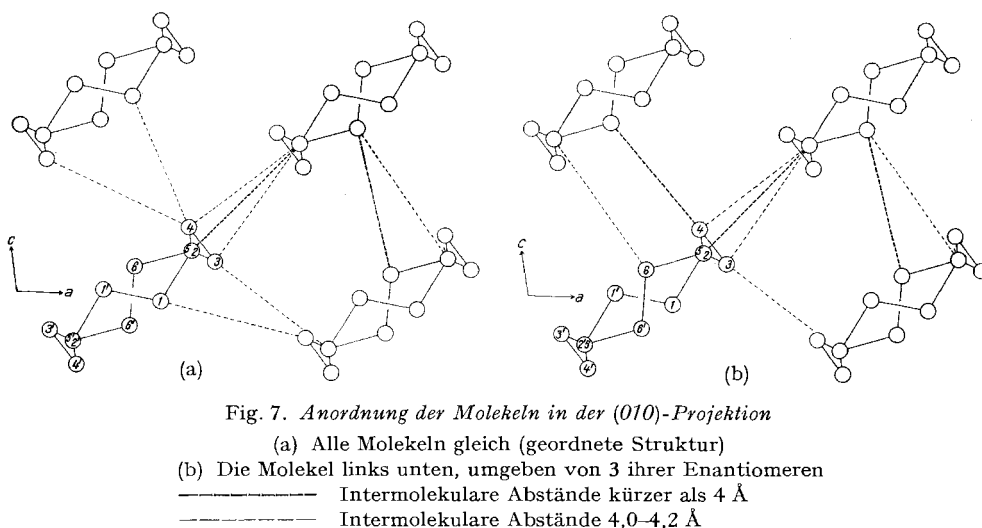


Fig. 6. Anordnung der Wasserstoffatome im Molekel-Modell VI (422-Symmetrie)

In Fig. 6 wird die Anordnung der Wasserstoffatome im begünstigten Modell VI gezeigt. Man sieht, dass ober- und unterhalb der durch die Kohlenstoffatome aufgespannten Hauptebene eine Gruppe von vier durch eine vierfache Rotationsachse verbundenen Wasserstoffatomen sitzt. Innerhalb dieser Gruppe ist die H...H-Distanz ungefähr 2,0–2,1 Å, entsprechend dem kürzesten trans-annularen Wasserstoffabstand (1–4). (Das anti-schiefe Modell ergäbe andererseits vier (1–3) trans-annulare Abstände von ungefähr 1,7 Å.)

Die Spiegelung an der statistischen Spiegelebene senkrecht zur *b*-Achse des Kristalles führt eine Molekel in ihr Enantiomeres über. Bei Raumtemperatur stimmt das Beugungsbild der RÖNTGEN-Strahlen mit einer fast vollkommen zufälligen Verteilung der beiden Enantiomeren überein. Die Konfiguration einer Molekel bei einem



gegebenen Gitterpunkt ist somit vollständig unabhängig von derjenigen der Nachbarmolekeln.

Wie früher erwähnt wurde, liegen die Molekeln mit ihren molekularen Achsen *Y* und *Z* fast genau in der ( $\bar{2}01$ )-Ebene und ihre *X*-Achse senkrecht dazu. Die resultierende Kristallstruktur ist daher aus ganz bestimmten Ebenen parallel ( $\bar{2}01$ ) zusammengesetzt. Die Beziehungen zwischen Molekeln verschiedener Ebenen sind in Fig. 7 dargestellt, diejenigen zwischen Molekeln derselben Ebene in Fig. 8. Die kürzesten Abstände sich folgender Molekeln sind alle ungefähr 4,0–4,2 Å. Es spielt dabei keine Rolle, ob die aufeinanderfolgenden Molekeln gleiche oder entgegengesetzte Konfiguration aufweisen.

Die Kristalle von Cyclododecan machen in einem Temperaturbereich von  $-80^\circ$  bis  $-100^\circ$  eine reversible Phasenumwandlung zweiter Ordnung durch. Die Natur derselben ist noch nicht vollständig erklärt. Die Wandlung wird zuerst im Beugungsbild sichtbar. Es erscheinen kontinuierliche Streifen, welche durch die reziproken Gitterpunkte in paralleler Richtung zum reziproken Gittervektor ( $\bar{2}01$ ) verlaufen. Die durch das Filmzentrum verlaufende ( $2h, 0, 1$ )-Reihe des reziproken Gitters bleibt

jedoch unberührt. Wenn die Temperatur gesenkt wird, tritt eine weitere Konzentrierung der Beugungsreflexe entlang dieser Streifen auf. Zuerst sind es diffuse, dann kaum in Schärfe und Intensität von den sich im allgemeinen in Ausmass und relativer Intensität gleichbleibenden BRAGG-Reflexionen unterscheidbare Flecke.

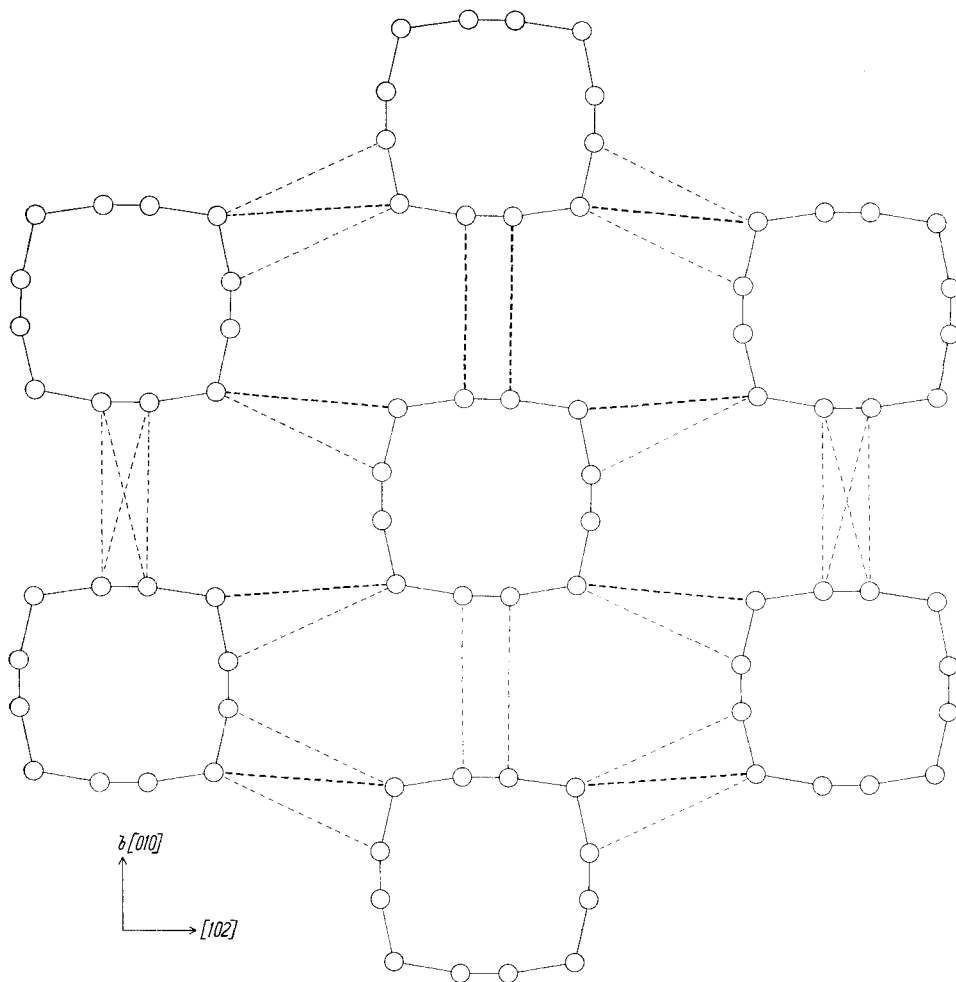


Fig. 8. Anordnung der Moleküle in der  $(\bar{2}01)$ -Ebene

Die Molekel im Zentrum ist von ihren Enantiomeren umgeben  
Bezeichnung der intermolekularen Abstände vgl. Fig. 7

Unterhalb  $-100^\circ$  scheint der Umwandlungsprozess abgeschlossen zu sein. Es treten mit einer weiteren Temperatursenkung keine Änderungen mehr auf. Die zusätzlich erscheinenden Reflexionen stammen nicht von einer Gitter-Überstruktur. Sie scheinen mit einem Abstand von ungefähr  $4,8 \cdot d(201)$  übereinzustimmen. Die Änderung ist vermutlich mit einem Ordnungs-Unordnungs-Prozess verbunden. Über der Um-

wandlungstemperatur ist sehr wahrscheinlich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den zwei Enantiomeren der Molekel vorhanden. Dieses Gleichgewicht bewirkt, dass eine gegebene Molekel eine ganz bestimmte Wahrscheinlichkeit besitzt, in einer gewissen Zeit eine innere Umwandlung in sein Enantiomeres vorzunehmen. Unterhalb der Umwandlungstemperatur verlieren die Molekeln die Möglichkeit der Inversion. Die Struktur ist dann in eine bestimmte Anordnung eingefroren. Diese ist innerhalb einer (201)-Ebene geordnet, aber in den andern Richtungen ungeordnet. Die Struktur der Tieftemperaturphase wurde bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Wir geben hier nur noch die Zellkonstanten der Verbindung bei  $-100^\circ$  an,  $a = 13,18 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,14 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,36 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98^\circ 51'$ .

Wir danken Frau EFFI HUBER-BUSER für die Übersetzung des englischen Textes.

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

#### SUMMARY

Cyclododecane crystallises at room temperature in the monoclinic system,  $a = 13.27 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.28 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.44 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99^\circ 32'$  ( $Z = 2$ ), space group  $C2/m$ . The crystal structure was determined from the three-dimensional PATTISON function and refined by three-dimensional difference syntheses. Because of the large temperature factor and of disorder arising from the presence of statistical mirror planes at  $y = 0$  and  $y = 1/2$ , the observed data are almost equally compatible with two possible molecular conformers. Both of these are built of four nearly planar zig-zag units each of four atoms, with an atom shared in common between successive units, but the conformations about the C–C bonds formed by the common atoms are all anti-skew for one model and all syn-skew for the other. Reasons are given for regarding the syn-skew model as the more likely.

At lower temperatures, between  $-80^\circ$  and  $-100^\circ$ , the crystals undergo a reversible second-order transformation into another phase, the nature of which is not yet completely understood.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 4. Über die Konstitutionsermittlung und Synthese eines Metaboliten von N-( $\gamma$ -Dimethylaminopropyl)-iminodibenzyl-hydrochlorid (Tofranil®)

von W. Schindler

(13. X. 59)

Bei der Untersuchung des Stoffwechsels von Tofranil<sup>1)</sup> [Wirksubstanz: N-( $\gamma$ -Dimethylaminopropyl)-iminodibenzyl-hydrochlorid (I)] ist papierchromatographisch im Urin von Patienten eine Substanz nachgewiesen worden, die in ihrer Laufgeschwindigkeit nicht dem Tofranil® entsprach<sup>2)</sup>. Wir haben vermutet, dass diese Verbindung ein Oxydationsprodukt von Tofranil® ist.

<sup>1)</sup> «Tofranil®», registrierte Marke der J. R. GEIGY AG.

<sup>2)</sup> B. HERRMANN & R. PULVER, im Druck.