

Diss. Nr. 3881

Röntgenstrukturanalyse von zwei Cyclohexan-Derivaten

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

PETER STRICKLER

dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 9. Juni 1936
von Richterswil (Kt. Zürich)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J. D. Dunitz, Referent
Prof. Dr. E. Heilbronner, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1966

ZUSAMMENFASSUNG

1. Neuere Strukturuntersuchungen führen zu einem vom klassischen Cyclohexan-Sessel etwas abweichenden, flacheren Modell:
Der mittlere C-C-C-Winkel liegt mit $111,5^\circ$ zwischen dem idealen Tetraederwinkel und dem bei linearen Paraffinen beobachteten Wert von $112,5^\circ$.
Als Ursache für diese Mittelstellung wird die mit zunehmendem C-C-C-Winkel im Ring wachsende Pitzer-Spannung angesehen. Der C-C-C-C-Torsionswinkel für das neue Cyclohexan-Modell beträgt $54,6^\circ$; die "axial" verlaufenden Bindungen sind um $3-4^\circ$ von der Ringachse nach aussen geneigt.
2. Eigene Arbeiten
1,4-trans-Diaminocyclohexan-dihydrochlorid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ ("first setting"), $a = 6,36$, $b = 5,27$, $c = 14,91 \text{ \AA}$, $\gamma = 100^\circ$. Die Struktur wurde in den Projektionen entlang a und b mittels Fourier-Synthesen bestimmt und dreidimensional nach der Least Squares Methode verfeinert. Mittlere C-C-Bindungslänge und mittlerer C-C-C-Bindungswinkel im Ring betragen $1,526 \text{ \AA}$, bzw. $110,6^\circ$.
3. Kristalle von 1,4-trans-Cyclohexan-dicarbonsäure sind monoklin, $a = 5,598$, $b = 9,626$, $c = 8,052 \text{ \AA}$, $\gamma = 107^\circ 14'$, Raumgruppe $P 2_1/b$. Die Struktur wurde aus einer dreidimensionalen Fourier-Synthese mit Verwendung von 105 normalisierten Struktur Faktoren bestimmt, deren Vorzeichen auf dem Wege direkter Methoden ermittelt worden waren. Für die mittlere C-C-Bindungslänge und den mittleren C-C-C-Bindungswinkel ergaben sich die Werte $1,526 \text{ \AA}$ und $112,0^\circ$.
Die partielle Konformation der Bindungen $C\beta - C\alpha - C=O$ ist syn-periplanar. Anhand der Literatur über Carbonsäure-Strukturen wurde bemerkt, dass diese Anordnung als Regel gelten darf.

Ausblick

Eine Vergrößerung der C-C-C-Bindungswinkel, wie sie dem neuen Cyclohexan-Modell zugrunde liegt, ist somit auch durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt worden. Für weitere Untersuchungen in dieser Richtung wird der noch nicht zuverlässig beantworteten Frage nach dem Einfluss der Substituenten auf die C-C-C-Winkel Bedeutung zukommen.