ETH zürich

ETH Library

Röntgenstrukturanalysen des 3-Azabicyclo-(3.3.1)-nonan-hydrobromids und des Di-Patschuli-chromsäureesters

Doctoral Thesis

Author(s):
Dobler, Max

Publication date:
1963

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089170

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Prom. Nr. 3470

Röntgenstrukturanalysen des 3-Azabicyclo-(3.3.1)-nonan-hydrobromids und des Di-Patschuli-chromsäureesters

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

MAX DOBLER
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Zürich und Innerthal SZ

Referent: Herr Prof. Dr. J. D. Dunitz
Korreferent: Prof. Dr. E. Heilbronner

Juris-Verlag Zürich
1963

Leer - Vide - Empty

I should like to express my gratitude to

Professor Dr. J. D. Dunitz

for his patient supervision and encouragement.

Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben,
den Herren Schai und Ammann vom Institut für angewandte Mathematik für die Hilfe bei der Benützung der ERMETH
und
Herrn Dr. H. C. Mez für viele Stunden lehrreicher Diskussionen.

Besonderen Dank schulde ich der Martha-Selve-Gerdtzen-Stiftung für die finanzielle Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung 7

2. Theoretischer Teil 8

2.1. Fourier - Methoden 8
2.2. Verfeinerungsverfahren 11

2.2.1. Differenzsynthese 11
2.2.2. Differentialsynthese 13

3. Strukturanalyse des 3-Azabicyclo-(3.3.1)-nonans 14

3.1. Einleitung 14
3.2. Kristallographische Daten 15
3.3. Intensitätsmessungen 16

3.3.1. Photographische Intensitäten 16
3.3.2. Intensitäten mit dem "Linear Diffractometer" 18

3.4. Strukturanalyse 18
3.5. Verfeinerung 25

3.5.1. Verfeinerung mit den photographischen Daten 25
3.5.2. Verfeinerung mit den Daten des "Linear Diffractometer" 25

3.6. Diskussion 29

3.6.1. In kristallographischer Hinsicht 29
3.6.2. In chemischer Hinsicht 34

4. Strukturanalyse des Di-Patschuli-chromsäure-esters 37

4.1. Einleitung 37
4.2. Kristallographische Daten 39
4.3. Intensitätsmessungen 39
4.4. Strukturanalyse 40

4.5. Verfeinerung 44
4.6. Resultate 47
4.7. Diskussion 51

5. Anhang 56

5.1. Programme für die IBM 1620 56
5.2. Das "Linear Diffractometer" 58

6. Zusammenfassung 61

7. Literaturverzeichnis 62

1. EINLEITUNG

In dieser Arbeit werden zwei Röntgenstrukturanalysen beschrieben.

Beim 3-Azabicyclo-(3.3.1)-nonan-hydrobromid war die Bestimmung der Konformation bei bekannter chemischer Struktur Zweck der Analyse. Es gelang nachzuweisen, dass auch andere Derivate, nämlich die 2-Aza- und die 9-Aza-Verbindung, dieselbe Konformation wie die 3-Aza-Verbindung besitzen.

Die Analyse des Di-Patschuli-chromsäureesters wurde unternommen, um den Cr-O-C - Winkel der Estergruppierung festzustellen. Die Kenntnis dieses Winkels sollte Fragen des Reaktionsmechanismus der Chromsäureoxydation aufklären helfen. Im Laufe der Analyse zeigte sich, dass die für den Patschulialkohol verwendete Strukturformel einer Korrektur bedurfte.

Bedingt durch die Inbetriebnahmen einer elektronischen Rechenanlage IBM 1620 und eines Gerätes zur automatischen Intensitätsbestimmung fielen beide Arbeiten in eine Periode der Umstellung. In einem Anhang werden eine Zusammenstellung der für die IBM 1620 geschriebenen Programme und einige Erfahrungen mit dem Arndt-Phillips "Linear Diffractometer" aufgeführt.

2. THEORETISCHER TEIL

Beide im nachfolgenden experimentellen Teil beschriebenen Strukturanalysen basieren auf der sogenannten "Schweratommethode". Es sollen deshalb die dabei angewendete Technik und die für die einzelnen Berechnungen notwendigen Formeln kurz zusammengestellt werden.

2.1. Fourier - Methoden

Es lässt sich zeigen (siehe z.B. Cochran[3]), dass für die an der Netzebene (hkl) eines Kristallgitters gebeugte Welle gilt, dass

$$F(hkl) = \sum_n f_n \cdot \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n) \quad , \tag{1}$$

wobei (x_n, y_n, z_n) die Koordinaten des n-ten Atomes sind und f_n dessen Atomformfaktor darstellt. Die Grösse F wird Strukturfaktor genannt. Die komplexe Form zeigt, dass sein Phasenwinkel in keiner einfachen Beziehung zum einfallenden Strahl steht. Beobachten lässt sich nur der Absolutwert von F(F^2 ist proportional zur Intensität des gestreuten Strahls), jedoch nicht dessen Phase.

Mathematisch lassen sich die Strukturfaktoren F (hkl) wie folgt mit der Elektronendichte ϱ (xyz) im Kristall verbinden: Die Periodizität des Kristalls in drei Dimensionen gestattet die Darstellung seiner Elektronendichte als dreidimensionale Fourier - Reihe:

$$\varrho(xyz) = \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'}^{+\infty} C(h'k'l') \exp 2\pi i(h'x + k'y + l'z) \tag{2}$$
$$-\infty$$

Der Strukturfaktor aus Gleichung (1) kann, bei Annahme kontinuierlicher Elektronendichte, in der Form

$$F(hkl) = \int_x \int_y \int_z^1 V. \varrho(xyz) \exp 2\pi i(hx + ky + lz) dxdydz \tag{3}$$
$$0$$

geschrieben werden, denn der Betrag streuender Materie im Volumenelement V.dxdydz ist gleich ϱ (xyz).Vdxdydz, wenn ϱ (xyz) die Elektronendichte am Punkt

(xyz) ist. Wird nun das ϱ (xyz) aus Gleichung (2) in Gleichung (3) eingesetzt, erhält man:

$$F(hkl) = \int_x \int_y \int_z \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} C(h'k'l') \exp 2\pi i(h'x + k'y + l'z) \cdot$$

$$\cdot \exp 2\pi i(hx + ky + lz) V . dxdydz \qquad (4)$$

Beide Exponentialfunktionen sind periodisch und das Integral des Produktes über eine Periode ist im allgemeinen gleich Null, nur für $h = -h'$, $k = -k'$, $l = -l'$ wird der Wert von Null verschieden sein. Deshalb:

$$F(hkl) = \int_x \int_y \int_z C(h'k'l') V \cdot dxdydz \qquad (5)$$

Für die Fourierkoeffizienten C(h'k'l') ist also $\frac{1}{V} \cdot F(-h, -k, -l)$ einzusetzen und Gleichung (2) wird damit zu:

$$\varrho(xyz) = \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \qquad (6)$$

Gleichung (6) gestattet also die Berechnung der Elektronendichte mit Hilfe der Strukturfaktoren. Was geschieht nun, wenn man in die Gleichung für die Elektronendichte an Stelle der unbekannten Strukturfaktoren die messbaren Intensitäten der Reflexe, also Grössen $F^2(hkl)$, einsetzt ? Patterson[4] hat gezeigt, dass eine solche Funktion

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum |F(hkl)|^2 \exp[-2\pi i(hu + kv + lw)] \qquad (7)$$

mit der Funktion

$$P(uvw) = V \int \int \int \varrho(xyz) \cdot \varrho(x+u, y+v, z+w) dxdydz \qquad (8)$$

identisch ist. Jedes durch den Vektor (uvw) verbundene Paar von Atomen entspricht einem Maximum dieser Funktion. Theoretisch wäre es möglich, aus diesem Vektorbild die Lagen aller Atome abzuleiten. Bei komplizierteren Verbindungen treten jedoch so viele Maxima auf, dass Ueberlappungen entstehen und an eine Auflösung der Vektordarstellung in einzelne Maxima nicht zu denken ist. Da die Höhe der Maxima

jedoch von der Anzahl Elektronen der betreffenden Atome abhängt, ergeben Vektoren zwischen schweren Atomen viel höhere Maxima als Vektoren zwischen z.B. Kohlenstoffatomen. Im Normalfall lassen sich durch Interpretation dieses Vektorbildes die Koordinaten von Schweratomen erhalten. Aus den messbaren Grössen $|F(hkl)|^2$ lässt sich also die relative Lage der Schweratome im Raum feststellen. Umgekehrt ist es jedoch möglich, mittels der Beziehung (1) die Strukturfaktoren zu berechnen, wenn die Atomkoordinaten bekannt sind. Die Schweratomtechnik gründet sich nun darauf, die berechnete Phase für das schwere Atom mit der beobachteten Amplitude des ganzen Moleküls zu verbinden. Die Annahme, dass das schwere Atom die Phase weitgehend bestimmt, ist natürlich nur eine Näherung. Eine mit diesen Daten berechnete Elektronendichteverteilung ist demzufolge häufig unvollständig und fehlerhaft. Oftmals ist es jedoch möglich, eine - vielleicht auch nur teilweise - Interpretation durchzuführen. Dabei können chemisches Wissen und Erfahrung weiterhelfen. Auch wenn sich nur schon einige weitere Atome feststellen lassen, erhält man bessere Phasen und kann schrittweise das ganze Molekül erkennen.

Zwei weitere oft benützte Begriffe sollen noch kurz erläutert werden: Der R-Faktor und der Temperaturfaktor. Um die Güte eines Modells zu beurteilen, wird üblicherweise in der Röntgenkristallographie der sogenannte R-Faktor angegeben, der folgendermassen definiert ist:

$$R(o/o) = \frac{\sum |k \cdot F_o - |F_c||}{\sum |k \cdot F_o|} \cdot 100$$

F_o = beobachtete Strukturamplitude
F_c = berechnete Strukturamplitude
k = Masstabfaktor

Die Temperaturbewegung der Atome wird durch einen Faktor berücksichtigt, der die Form $\exp(-B \cdot \sin^2\theta/\lambda^2)$ hat. B steht in Beziehung zum mittleren Verschiebungsquadrat $\overline{u^2}$ der Atome von ihren mittleren Lagen:

$$B = 8\pi^2\overline{u^2}$$

Für anisotrope Temperaturbewegungen werden kompliziertere Ausdrücke gebraucht.

2.2. Verfeinerungsverfahren

Eine weitgehende Verfeinerung von Atomkoordinaten lässt sich mit Fourier - Methoden allein nicht durchführen, da Abbrucheffekte und die begrenzte Anzahl von Beobachtungen die berechnete Elektronendichte beeinflussen. Die in der vorliegenden Arbeit benützten Verfahren sollen kurz besprochen werden.

2.2.1. Differenzsynthese

Bei der Differenzsynthese werden in die Formel für die Elektronendichteverteilung anstelle der Strukturfaktoren F(hkl) die Differenzen $(F_o - F_c)$ der beobachteten und der berechneten Strukturamplituden eingesetzt. Die so erhaltene Funktion $\Delta\varrho = \varrho_o - \varrho_c$ gibt die Unterschiede in der Elektronendichte zwischen der gesuchten und der angenommenen Struktur wieder und ist frei von den Störungen, wie sie durch Abbrucheffekte und die limitierte Anzahl Beobachtungen verursacht werden. Die auf Atomkoordinaten anzuwendenden Verschiebungen werden wie folgt berechnet [6]:

$$-\Delta x = \frac{\frac{\partial D}{\partial x}}{\frac{\partial^2 \varrho_c}{\partial x^2}}$$

Bei Annahme korrekter Atomlagen in einer Differenzsynthese kann die beobachtete Elektronendichte wie folgt geschrieben werden:

$$\varrho_o(0) = (1 + \Delta k')\,\varrho_c(0) + \frac{\partial \varrho_c(0)}{\partial B}\,\Delta B \;;\; k' = \frac{1}{k} \qquad (9)$$

Für die Differenzfunktion $D = (\varrho_o - \varrho_c)$ erhält man so

$$D(0) = \Delta k' \cdot \varrho_c(0) + \frac{\partial \varrho_c(0)}{\partial B}\,\Delta B \qquad (10)$$

Die zweite Ableitung dieser Funktion nach r (r = Abstand vom Atomzentrum) wird:

$$\frac{\partial^2 D(0)}{\partial r^2} = \Delta k \cdot \frac{\partial^2 \varrho_c(0)}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial B}\left[\frac{\partial^2 \varrho_c(0)}{\partial r^2}\right]\Delta B \qquad (11)$$

Im Falle einer Anisotropie der Form

$$f(\bar{h}) = f_o \cdot T \cdot \exp\left[-\frac{1}{4}(\Delta B_1 h_1^2 + \Delta B_2 h_2^2 + \Delta B_3 h_3^2)\right] \tag{12}$$

wo f_o = Streufaktor für Atom in Ruhelage, T = isotroper, angenommener Temperaturfaktor, ΔB_1, ΔB_2, ΔB_3 = anisotrope Korrekturen von B und h_1, h_2, h_3 = Komponenten des reziproken Vektors $\bar{h}$ ($|\bar{h}| = 2\sin\theta/\lambda$) in Richtung der drei Hauptachsen des Ellipsoides sind, lassen sich die in den Gleichungen (2) und (3) unbekannten Terme wie folgt berechnen[5]:

$$\varrho_c(0) = \int_0^{h_o} f_o T dV = 4\pi \int_0^{h_o} h^2 f_o T \cdot dh = 4\pi I_2 \tag{13}$$

$$\frac{\partial \varrho_c(0)}{\partial B_i} = -\pi \int_0^{h_o} h^4 f_o T \cdot dh = -\pi I_4 \tag{14}$$

$$\frac{\partial^2 \varrho_c(0)}{\partial r^2} = -\frac{16}{3}\pi^3 \int_0^{h_o} h^4 f_o T \cdot dh = -\frac{16}{3}\pi^3 I_4 \tag{15}$$

$$\frac{\partial}{\partial B_i}\left[\frac{\partial^2 \varrho_c(0)}{\partial r^2}\right] = \frac{4}{15}\pi^3 \int_0^{h_o} h^6 f_o T \cdot dh = \frac{4}{15}\pi^3 I_6 \tag{16}$$

Die Integrale I_2 bis I_6 lassen sich für verschiedene Atome auf Grund der bekannten Streufaktoren und angenommener Temperaturfaktoren bis zu einem beliebigen Wert von $2\sin\theta/\lambda$ bestimmen. Aus den vier Gleichungen

$$D(0) = 4\pi I_2 \Delta k' - \frac{\pi}{3} I_4(\Delta B_1 + \Delta B_2 + \Delta B_3)$$

$$D_1''(0) = -\frac{16}{3}\pi^3 I_4 \Delta k' + \frac{4}{15}\pi^3 I_6(3\Delta B_1 + \Delta B_2 + \Delta B_3)$$

$$D_2''(0) = -\frac{16}{3}\pi^3 I_4 \Delta k' + \frac{4}{15}\pi^3 I_6(\Delta B_1 + 3\Delta B_2 + \Delta B_3)$$

$$D_3''(0) = -\frac{16}{3}\pi^3 I_4 \Delta k' + \frac{4}{15}\pi^3 I_6(\Delta B_1 + \Delta B_2 + 3\Delta B_3)$$

lassen sich demnach die vier Unbekannten $\Delta k'$, ΔB_1, ΔB_2, ΔB_3 berechnen. Dieses Verfahren wurde bei der Verfeinerung des Di-Patschuli-chromsäureesters angewendet.

2.2.2. Differentialsynthese

Die von Booth[7] entwickelte Differentialsynthese ist im Prinzip das rechnerische Analogon zur Differenzsynthese, nur dass man sich dabei auf die durch die Atomkoordinaten bezeichneten Punkte beschränkt. Für alle Atomkoordinaten $(x_i y_i z_i)$ werden die folgenden ersten und zweiten Ableitungen

$$\frac{\partial D}{\partial x_i} \quad \frac{\partial D}{\partial y_i} \quad \frac{\partial D}{\partial z_i} \qquad \frac{\partial^2 \varrho_c}{\partial x_i^2} \quad \frac{\partial^2 \varrho_c}{\partial y_i^2} \quad \frac{\partial^2 \varrho_c}{\partial z_i^2}$$

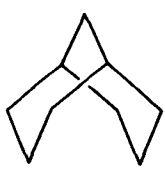
berechnet. Daraus lassen sich wie bei der Differenzsynthese die Verschiebungen $\Delta x_i \Delta y_i \Delta z_i$ berechnen. Die Uebersichtlichkeit dieses Verfahrens ist relativ gering und die Anwendung ist erst erfolgversprechend, wenn bereits recht genaue Koordinaten vorliegen.

3. STRUKTURANALYSE DES 3-AZABICYCLO-(3.3.1)-NONANS

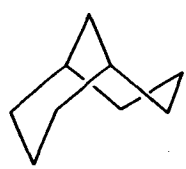
3.1. Einleitung

Seit dem Jahre 1955 lässt sich in der chemischen Fachliteratur ein zunehmendes Interesse für die Chemie der Bicyclononansysteme feststellen. Es erschienen viele Publikationen über chemische Reaktionen an solchen Systemen (z.B. 8) - 11)), ohne dass ein schlüssiger Beweis für deren Konformation vorhanden gewesen wäre. Im Prinzip ergeben sich drei verschiedene Möglichkeiten für die Konformation des Bicyclo-(3.3.1)-nonan - Systems:

1) Sessel - Sessel - Konformation
2) Sessel - Wanne - Konformation
3) Wanne - Wanne - Konformation



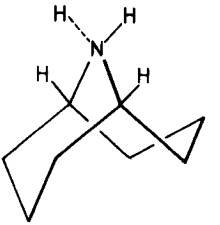
1



2

3

Für den gewöhnlichen Cyclohexanring ist die Sesselform die energiegünstigste Konformation, wobei auch heterocyclische Sechsringe wie Pyran und Piperidin in dieser Form vorliegen. Für das Bicyclononansystem, das aus zwei an drei Atomen zusammenhängenden Sechsringen besteht, würde man folglich offenbar die Form (1) als die energiegünstigste bezeichnen. Allerdings würde bei der Annahme idealer Tetraederwinkel für die Kohlenstoffatome der Abstand der beiden unteren Wasserstoffatome nur 1.2 Å betragen, was de la Mare[12] im Jahre 1956 dazu bewog, eine Sessel - Wanne - Konformation vorzuschlagen. Die Wannenform des Cyclohexans weist immerhin zwischen den beiden nächsten Wasserstoffatomen einen Abstand von 1.8 Å auf; eine Sessel - Wanne - Konformation scheint deshalb günstiger zu sein. Auch Leonard[13] schloss sich 1958 dieser Argumentation an und gab für das von ihm bearbeitete N-Methylgranatanin als wahrscheinlichste Konformation die Sessel - Wanne - Form an:



Im Gegensatz dazu steht eine Beobachtung von Hall[14], der bei Polymerisationsversuchen an verschiedenen Bicycloverbindungen feststellte, dass Derivate des Bicyclo-(3.3.1)-nonan - Systems nicht polymerisierten. Er führte das darauf zurück, dass die Verbindung aus zwei stabilen Cyclohexanringen in Sessel - Sessel - Konformation bestehe. Eine Betrachtung des Systems an Dreiding - Modellen zeigt, dass die Wanne - Wanne - Form sich durch grosse Beweglichkeit auszeichnet, weshalb auch diese Form nicht a priori als ausgeschlossen zu betrachten ist.

Auf Grund der in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen an mittleren Ringen[15) - 22)] erhielten wir Ende 1960 von Prof. Leonard die Anfrage, ob wir an einer Bearbeitung dieses Problems interessiert seien. Gleichzeitig war er in der Lage, uns zwei für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Verbindungen dieses Systems zur Verfügung zu stellen, nämlich das Hydrobromid und das Hydrochlorid des 3-Azabicyclo-(3.3.1)-nonans. (In der Folge kurz ABN genannt).

Die Röntgenstrukturanalyse hatte sich bei den mittleren Ringen als kraftvolles Werkzeug zur Konformationsbestimmung bewährt und schien uns auch für das vorliegende Problem erfolgversprechend.

3.2. Kristallographische Daten

Beide Verbindungen wurden einer kristallographischen Voruntersuchungen unterzogen, die folgende Resultate ergab:

a) 3-Azabicyclo-(3.3.1)-nonan-hydrobromid, $C_8NH_{15} \cdot HBr$
weisse, prismenförmige Kristalle. M = 206.1
tetragonal: a = 14.006 b = 14.006 c = 9.425 Å
V = 1849 Å^3, D_m = 1.462, D_x = 1.48, Z = 8
Raumgruppe Nr. 114, $P\bar{4}2_1c$

b) 3-Azabicyclo-(3.3.1)-nonan-hydrochlorid, $C_8NH_{15} \cdot HCl$
dünne, plättchenförmige Kristalle. M = 161.7
monoklin: a = 8.301 b = 9.680 c = 11.512 Å
$\beta = 93^{o}38' \pm 10'$
V = 923 Å^3, D_x = 1.163 Z = 4
Mögliche Raumgruppen: Nr. 5, C2 Nr. 8, Cm Nr. 12, C2/m

Alle Zellkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme aus den reziproken Abständen auf Nullschicht-Präzessionsaufnahmen bestimmt. Verwendet wurde durchwegs CuKα-Strahlung (λ = 1.542 Å). Die Genauigkeit liegt bei etwa ± 0.03 %; allerdings müssen noch zusätzlich etwa 0.1 % für apparative Ungenauigkeiten eingesetzt werden.

3.3. Intensitätsmessungen

Da die Kristalle des Hydrobromids wesentlich besser ausgebildet waren als diejenigen des Hydrochlorids, wurde die Strukturanalyse am Hydrobromid ausgeführt. Die zeitliche Durchführung dieser Analyse fiel in eine Zeit der Umstellung auf stärker automatisierten Betrieb. So kommt es, dass vor allem aus Gründen des Vergleichs von diesem Kristall nach Beendigung der Analyse mit photographischen Daten noch Intensitäten auf dem "Linear Diffractometer" aufgenommen wurden. Um eine bessere Uebersicht zu gewährleisten, sollen jedoch die mit beiden Methoden erreichten Resultate nebeneinander beschrieben werden.

3.3.1. Photographische Intensitäten

Zur Intensitätsbestimmung wurden ausschliesslich Präzessionsaufnahmen mit MoKα-Strahlung (λ = 0.7107 Å) verwendet. Durch die Wahl verschiedener Belichtungszeiten im Verhältnis 16:4:1 konnte ein Intensitätsbereich von etwa 1000:1 erfasst werden. Um den ausgemessenen Bereich des reziproken Raumes möglichst gross zu halten, wurden neben den Netzebenen (h0l), (h1l), (h2l), (h3l) und (h4l) noch 5 Netzebenen parallel zu (hhl) aufgenommen. Fig. 1 zeigt den ausgemessenen Bereich des reziproken Gitters als Projektion auf (hk0). Auf Grund der tetragonalen Laue -

Symmetrie brauchen nur die Reflexe in 1/16 der Zelle berücksichtigt zu werden.

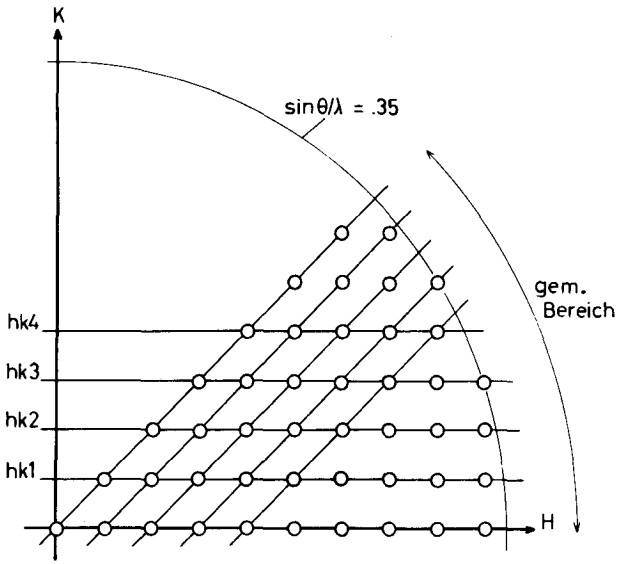


Fig. 1 Ausgemessener Bereich des reziproken Gitters

Die Intensitäten wurden auf dem "Double Beam Recording Microdensitometer" der Firma Joyce, Loebl u. Co. ausgemessen, wobei die maximale optische Dichte gleich der Intensität gesetzt wurde. Es wurden total die Intensitäten von 342 Reflexen ausgemessen, woraus dann 205 unabhängige Reflexe resultierten. Davon waren 106 einmal, 68 zweimal, 24 dreimal und 7 viermal zu beobachten. Die gemessenen Intensitäten wurden mit den üblichen Korrekturen für Lorentz- und Polarisationseffekte versehen. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden (für MoKα-Strahlung ist $\mu = 45.7\,cm^{-1}$). Bis zu einem Wert von $\sin\theta/\lambda = 0.44$ wurden 134 mögliche Reflexe nicht beobachtet; bis $\sin\theta/\lambda = 0.25$ sind es 14 mögliche Reflexe.

3.3.2. Intensitäten mit dem "Linear Diffractometer"

Ausgemessen wurden die Netzebenen (hk0) bis (hk9) mit MoKα-Strahlung (λ = 0.7107 Å). Der ausgemessene Bereich des reziproken Raumes erstreckt sich bis zu $\sin\theta/\lambda$ = 0.53. Insgesamt wurden die Intensitäten von 1950 Reflexen beobachtet, entsprechend 727 unabhängigen Reflexen. Davon hatten 373 Reflexe eine gemessene Intensität, die grösser war als die doppelte Standardabweichung, 145 lagen zwischen 1 und 2 Standardabweichungen und die Intensitäten von 208 Reflexen waren kleiner als die berechnete Standardabweichung. Die Korrekturen für Lorentz- und Polarisationseffekte wurden in der üblichen Weise angebracht. Für die zweimalige Messung jedes einzelnen Reflexes wurden ungefähr 70 Sekunden benötigt. Die effektive Messzeit für die nahezu 2000 Reflexe betrug damit etwa 40 Stunden. Mit allen Kontrollen und Einstellungen wurden etwa 50 Stunden gebraucht.

Um einen Vergleich der Messungen des "Linear Diffractometer" (LD) mit den photographisch bestimmten Werten zu erhalten, wurde mit den aus den Intensitäten bestimmten F-Werten eine R-Faktor - Rechnung durchgeführt

$$R = \frac{\sum |(F_{phot.} - F_{LD})|}{\sum |(F_{phot.})|} \cdot 100$$

welche für die 205 photographisch bestimmten Reflexe einen Wert von 7.5 % ergab. Es zeigte sich hier recht deutlich, dass mit dem "Linear Diffractometer" in kurzer Zeit eine grosse Anzahl Reflexe (373 gegen 205 mit photographischen Methoden) gemessen werden können, deren Genauigkeiten zudem noch etwas besser sein dürften.

3.4. Strukturanalyse

Wir hatten uns bereits zu Beginn vorgenommen, die gesamte Analyse dreidimensional auszuführen, da die drei etwa gleich langen Achsen von 14 x 14 x 9.5 Å ein Arbeiten mit zweidimensionalen Projektionen als zu wenig erfolgversprechend erscheinen liessen.

Die tetragonale Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$, in der das ABN-HBr kristallisiert, weist 8 allgemeine Punktlagen auf, was 7 Br-Br - Vektoren in der asymmetrischen Einheit ergibt.

Die dreidimensionale Patterson-Funktion wurde für 1/8 der Zelle ($x = 1/2$, $y = 1/2$, $z = 1/2$) berechnet. Die Berechnung erfolgte auf der elektronischen Rechenmaschine der ETH (ERMETH) nach einem Programm von P. Huber.

Die Interpretation dieser Vektordarstellung ergab, dass mit Koordinaten von $x = 0.1920$, $y = 0.0190$, $z = 0.1660$ für das Br-Atom alle 7 Br-Br - Vektoren zu erklären waren. Die Tatsache, dass die y-Koordinate des Br-Atoms fast gleich Null war, musste dabei als unerwünschte Erschwerung gewertet werden. Da die berechneten Phasenwinkel der Reflexe für das Br - Atom mit den entsprechenden beobachteten Amplituden des ganzen Moleküls verwendet werden sollten, wird künstlich eine Spiegelebene (hier in der bc - Ebene) eingeführt, die womöglich im Molekül gar nicht vorhanden ist. Rechnet man mit diesen Daten eine dreidimensionale Elektronendichteverteilung, so kann nicht entschieden werden, welches Maximum symmetrisch zur Spiegelebene ein Atom eines Moleküls darstellt. Eine hk0 - Projektion der Elektronendichte, die mit den erhaltenen Br-Koordinaten gerechnet wurde, bestätigte die Abweichung der y-Koordinate von Null.

Mit den Koordinaten $x = 0.1920$, $y = 0.0190$, $z = 0.1660$ wurden nun für alle 205 beobachteten Reflexe die Strukturfaktoren berechnet. (Die Daten des Diffractometers standen erst für die Verfeinerung zur Verfügung). Für das Br-Atom ergab sich ein R-Faktor von 24.2 %. Das etwa 60 % des Molekulargewichts ausmachende Brom lieferte also bereits recht gute Uebereinstimmung der Strukturamplituden.

Schon aus den ersten Präzessionsaufnahmen war ersichtlich, dass die Intensitäten mit zunehmendem Beugungswinkel rasch absanken, ein Zeichen für grosse Temperaturbewegungen der Atome. Der für das Br-Atom angenommene Wert von $B = 6\ \text{Å}^2$ liess sich nach der ersten Strukturfaktorrechnung durch eine Wilsonstatistik[23] verifizieren.

Als nächste Stufe wurde auf der ERMETH eine dreidimensionale Elektronendichteverteilung berechnet, in der die für das Br-Atom gerechneten Phasen mit den beobachteten Amplituden für das ganze Molekül eingesetzt wurden. Bereits eine oberflächliche Betrachtung zeigte, dass eine direkte Interpretation unmöglich war. Es waren sehr viele Maxima vorhanden, zum Teil zurückzuführen auf die erwähnte Spiegelebene, und mit einiger Sicherheit konnte auf Grund von chemischen Ueberlegungen nur das N-Atom lokalisiert werden. Für jede mögliche Konformation des Moleküls liessen sich mehrere, ungefähr gleich gute Modelle ableiten. Die kugelige Form des Moleküls konnte zudem keinen Anhaltspunkt bieten, von dem aus sich der Rest

des Moleküls hätte ableiten lassen. Diese Unmöglichkeit sofortiger Interpretation musste dazu führen, die verschiedensten Modelle durchzurechnen. Auf der ERMETH brauchte das Durchrechnen eines Modells (Strukturfaktoren und Fouriersynthese) etwa 12 Stunden Rechenzeit, was bei der starken zeitlichen Belastung dieser Maschine nicht durchzuführen war. Das führte bis zur Inbetriebnahme unserer eigenen Rechenanlage IBM 1620 zu einer Unterbrechung der Arbeit. Die IBM 1620 benötigte für dieselbe Rechnung nur 1½ Stunden und ermöglichte so die Durchprüfung vieler Modelle.

In der Folge wird eine Zusammenstellung der ausgeprüften Modelle gegeben.

Modell 1: eingegeben: Br, N, berechnete Lagen der beiden am N hängenden C-Atome.
R = 26 %

R-Faktor höher als nur mit Br, Modell deshalb verworfen.

Modell 2: eingegeben: Br, höchstes Maximum wird unabhängig von Modellvorstellungen als C-Atom angenommen.
R = 29.4 %

Modell 3: eingegeben: Br, 12 höchste Maxima
R = 28.2 %

Aus dieser mit den 12 höchsten Maxima gerechneten Fouriersynthese sollten die höher werdenden Maxima weiterverwendet werden. Dieses Verfahren sollte, unabhängig von chemischen Vorstellungen, zu einem Modell des Moleküls führen. Die Auswertung ergab, dass 5 der 12 eingegebenen Maxima grösser wurden; zudem wurden 3 Maxima grösser, welche nicht eingegeben worden waren. Dies führte zu

Modell 4: eingegeben: Br, 5 höher gewordene alte Maxima plus die 3 neuen Maxima.
R = 33.9 %

Die ansteigenden R-Faktoren liessen eine Weiterverfolgung dieses Planes als wenig aussichtsreich erscheinen. Die folgenden Modelle haben ausschliesslich Wanne - Sessel - oder Wanne - Wanne - Konformation.

Modell 5: eingegeben: Sessel - Wanne - Modell mit sehr grossen Temperaturfaktoren ($B = 12\ \mathring{A}^2$), um Ungenauigkeiten der gewählten Koordinaten auszugleichen. Es wurden nur die 68 Reflexe bis $\sin\theta/\lambda = 0.25$ benützt.
R = 22.8 %

Modell 6: eingegeben: Wanne - Wanne - Modell, von Modell 5 abgeleitet. Drei der eingegebenen Atome fehlten in der Fouriersynthese völlig, weshalb dieses Modell verworfen wurde.

Modell 7: eingegeben: Wanne - Sessel - Konformation in gänzlich anderer Anordnung. Die Br - N - Bindungen wurden anders gewählt.
R = 23.3 %

Modell 8: eingegeben: Sessel - Wanne - Modell in ähnlicher Anordnung wie Modell 7.
R = 21 %

Die berechnete Fouriersynthese zeigte auch wieder zum Teil sehr schlechte Uebereinstimmung mit dem eingegebenen Modell.

Die R-Faktoren der einzelnen Modelle sind somit alle ungefähr gleich gross. Keines davon konnte deshalb als wahrscheinlich richtig betrachtet werden. Es wurde versucht, aus den für diese Modelle berechneten Elektronendichteverteilungen die gemeinsamen Merkmale herauszulesen. Dabei fiel auf, dass eine Sequenz von 5 Maxima in der Ebene z = 108/360 immer wieder auftauchte, ob dort nun Atome eingegeben wurden oder nicht (siehe Fig. 2). Diese 5 Maxima liessen sich nur durch Annahme eines Sessel - Sessel - Modells erklären, das wir als mehr oder weniger ausgeschlossen betrachtet hatten. Dieses Modell zeigte ausserdem gute Uebereinstimmung mit der ersten, auf den Br - Phasen basierenden Fouriersynthese.

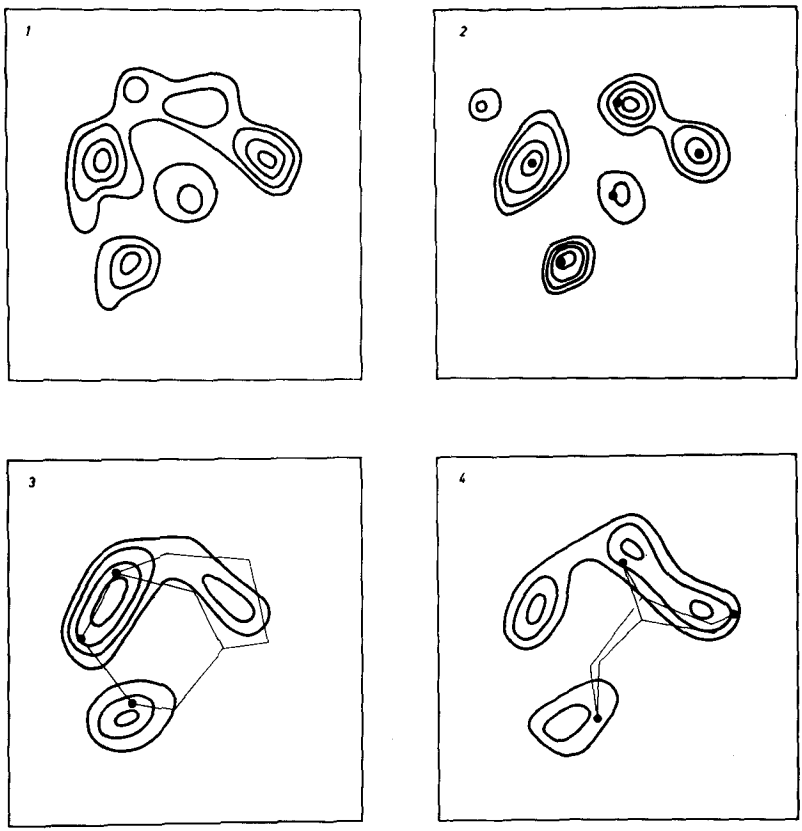


Fig. 2 Fouriersynthesen mit verschiedenen Modellen, Schnitte bei z = 108/360

Abb. 1: mit Br - Phasen

Abb. 2: mit Modell 3

Abb. 3: mit Modell 5

Abb. 4: mit Modell 8

Konturen eingezeichnet beginnend mit 1 e/Å^3, Aequidistanz = 0.5 e/Å^3

Modell 9: eingegeben: Sessel - Sessel - Modell

R = 16.4 %

Dieser R-Faktor berechtigte zur Annahme, dass das gewählte Modell richtig sei.

Eine mit diesen Strukturfaktoren ausgeführte Fouriersynthese zeigte, dass alle andern Maxima praktisch verschwunden waren, was uns von der Richtigkeit des Modells überzeugte. Wir hatten dieses Resultat nicht erwartet; alle vorher ausgeprüften Modelle besassen deshalb Sessel - Wanne- oder Wanne - Wanne - Konformation. Es zeigte sich allerdings, dass der Abstand des Stickstoffatoms vom gegenüberliegenden Kohlenstoffatom den theoretisch auf Grund von tetraedrischen Bindungswinkeln berechneten Wert von 2.5 Å beträchtlich überstieg und etwa 3 Å betrug. Diese Erscheinung soll jedoch erst in der Diskussion ausführlich behandelt werden.

Diese Strukturanalyse zeigt, dass die Schweratomtechnik auch bei recht ungünstigen Bedingungen und vorerst falschen Annahmen zum richtigen Resultat zu führen vermag. Fig. 3 zeigt, wie unvollständig die Elektronendichteverteilung mit den Phasen des schweren Atoms im Vergleich zu der mit den Phasen des ganzen Moleküls berechneten ist. Ob bei Annahme eines Sessel - Sessel - Modells die richtige Struktur nicht bereits früher hätte erkannt werden können, muss natürlich dahingestellt bleiben.

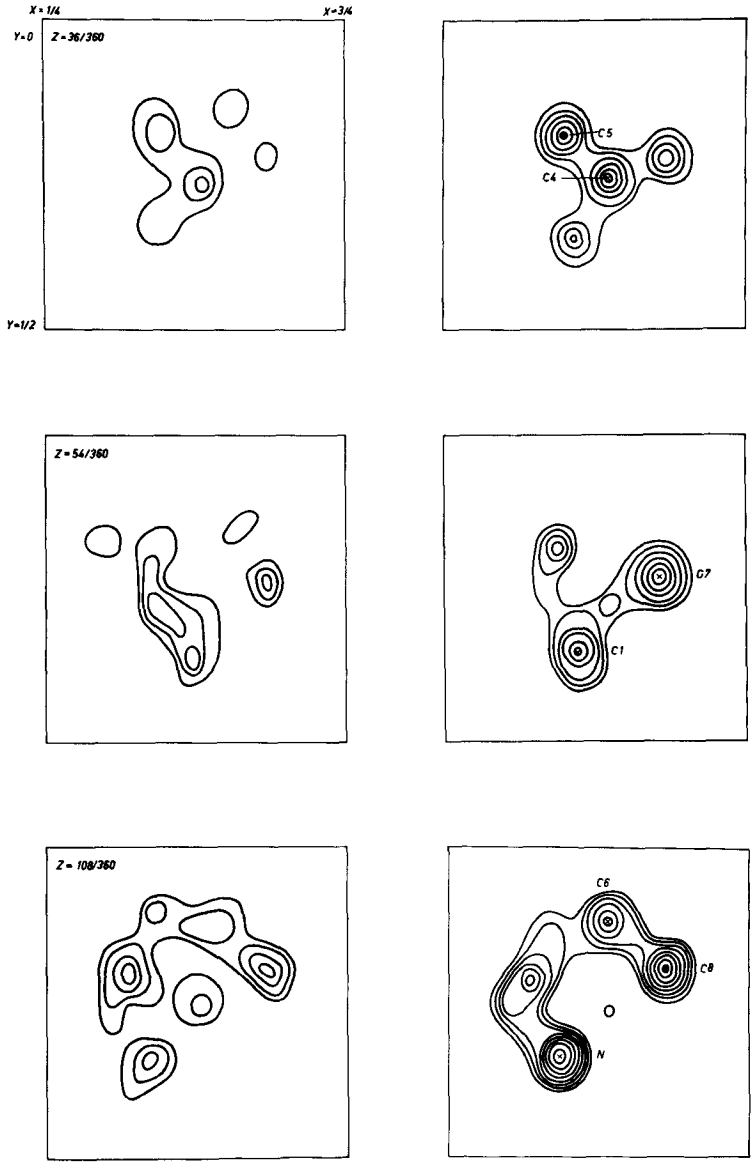


Fig. 3 Fouriersynthesen

Links: Drei verschiedene Schnitte der Fouriersynthese mit den Br - Phasen.

Rechts: Die entsprechenden Schnitte aus der abschliessenden Fouriersynthese.

Konturen beginnend mit 1 e/Å^3, Aequidistanz = 0.5 e/Å^3

3.5. Verfeinerung

3.5.1. Verfeinerung mit den photographischen Daten

Eine Reihe von fünf Differenzsynthesen mit dazugehöriger Strukturfaktorrechnung ergab eine zunehmende Verbesserung des R-Faktors von 16.4 % auf 9.4 %. Die fünfte Differenzsynthese zeigte eine ziemlich flache Elektronendichteverteilung mit nur sehr kleinen Gradienten für die Verschiebung der Atomkoordinaten. Eine abschliessend ausgeführte Differentialsynthese diente hauptsächlich der Justierung der Temperaturfaktoren und ergab einen R-Faktor von 8.9 %. Die Resultate nach dieser Verfeinerung sind aus Tab. 1 ersichtlich.

3.5.2. Verfeinerung mit den Daten des "Linear Diffractometer"

Zwei Gründe führten zur weiteren Behandlung des Problems:

1. Wir erhofften uns durch die Verarbeitung dieser Daten Aufschlüsse über die Genauigkeit des neu installierten "Linear Diffractometer".
2. Die am Ende der vorherigen Verfeinerung vorliegenden Atomkoordinaten ergaben Bindungslängen mit recht grossen Abweichungen vom erwarteten Wert von 1.54 Å für eine Kohlenstoff - Kohlenstoffbindung. Durch die grössere Anzahl Reflexe besonders im höheren $\sin\theta/\lambda$ - Gebiet glaubten wir, bessere Werte für die Koordinaten zu erhalten.

Eine erste Differenzsynthese mit den Schlusskoordinaten der vorherigen Verfeinerung wurde nur zu Kontrollzwecken und zum Vergleich mit der letzten Differenzsynthese mit photographischen Daten berechnet. Die eigentliche Verfeinerung erfolgte mit Hilfe der Differentialsynthese. Die unveränderten Koordinaten gaben mit den neuen Daten einen R-Faktor von 12.2 %. Dieser höhere Wert zeigte, dass eine Verfeinerung möglich war. Die Koordinaten eines jeden Atoms wurden einzeln bis zum praktischen Stillstand verfeinert. Dafür waren 3 bis 5 Runden pro Atom erforderlich. Auf Grund einer abschliessenden Differenzsynthese wurden dann noch die einzelnen Temperaturfaktoren korrigiert und der Masstabfaktor justiert. Gradienten für die Verschiebung von Atomen waren kaum noch festzustellen. Für fast alle Wasserstoffatome konnten Maxima beobachtet werden, deren Höhe jedoch für die Mehrzahl unter

der berechneten Standardabweichung der Elektronendichte lag. In die abschliessende Strukturfaktorrechnung wurden deshalb berechnete Wasserstofflagen eingeführt, die auf Grund gewisser Annahmen (C_{2v} - Symmetrie, Bindungslängen von 1.1 Å und Bindungswinkeln von 104°) bestimmt wurden. Der erhaltene R-Faktor betrug 8.1 %.

Tabelle 1 3-Azabicyclo-(3.3.1)-nonan - HBr Koordinaten am Schluss der Verfeinerungen

	photogr. Daten				LD - Daten			
	x	y	z	B	x	y	z	B
Br	.3112	.5154	.3353	5.70	.3103	.5142	.3349	5.25
N	.4486	.3409	.3012	5.50	.4544	.3392	.2998	4.25
C_1	.4836	.3509	.1525	5.50	.4849	.3531	.1555	4.25
C_2	.3936	.2431	.3112	6.00	.3948	.2491	.3143	4.25
C_3	.4370	.1599	.2495	7.00	.4419	.1662	.2485	4.75
C_4	.5383	.2673	.0936	5.00	.5314	.2660	.0885	4.25
C_5	.4622	.1926	.0892	7.00	.4543	.1855	.0867	6.25
C_6	.5339	.1212	.3246	6.50	.5347	.1315	.3248	4.75
C_7	.6309	.2283	.1477	5.00	.6232	.2339	.1587	4.75
C_8	.6174	.1925	.3085	5.00	.6191	.2000	.3021	4.25

Tabelle 1a Koordinaten der berechneten Wasserstoffatome. C_{2v}- Symmetrie, Bindungslänge C-H = 1.1 Å, Bindungswinkel H-C-H = 104°. Alle B = 6.00 Å^2.

	x	y	z
H(N)	.4139	.4016	.3372
	.5165	.3362	.3711
$H(C_1)$	.5344	.4140	.1503
	.4237	.3758	.0905
$H(C_2)$	.3238	.2600	.2673
	.3798	.2345	.4268
$H(C_3)$	.3900	.1070	.2500
$H(C_4)$	.5470	.2810	-.0200
$H(C_5)$	.3876	.2074	.0345
	.4769	.1219	.0271
$H(C_6)$	.5211	.1223	.4389
	.5538	.0594	.2881
$H(C_7)$	.6747	.2931	.1538
	.6557	.1780	.0925
$H(C_8)$	.6144	.2605	.3762
	.6866	.1647	.3308

Tabelle 2 3-Azabicyclo-(3.3.1)-nonan - HBr. Bindungslängen und Bindungswinkel

Abstände			Winkel		
	phot. Daten	LD-Daten		phot. Daten	LD-Daten
$N - Br_1$	3.13 Å	3.19 Å	$Br_1 - N - Br_2$	95°	94°
$N - Br_2$	3.49	3.49	$C_1 - N - C_2$	107°	111°
$N - C_1$	1.49	1.44	$N - C_2 - C_3$	118°	112°
$N - C_2$	1.57	1.52	$N - C_1 - C_4$	116°	114°
$C_1 - C_4$	1.51	1.52	$C_2 - C_3 - C_6$	117°	115°
$C_2 - C_3$	1.44	1.47	$C_1 - C_4 - C_7$	127°	115°
$C_4 - C_7$	1.50	1.51	$C_3 - C_6 - C_8$	112°	112°
$C_3 - C_6$	1.62	1.56	$C_4 - C_7 - C_8$	109°	118°
$C_7 - C_8$	1.61	1.43	$C_6 - C_8 - C_7$	113°	112°
$C_6 - C_8$	1.54	1.54	$C_4 - C_5 - C_3$	109°	101°
$C_3 - C_5$	1.62	1.56	$C_1 - C_4 - C_5$		107°
$C_4 - C_5$	1.49	1.56	$C_2 - C_3 - C_5$		109°
$C_8 - N$	3.15	3.02	$C_7 - C_4 - C_5$		112°
			$C_6 - C_3 - C_5$		114°

3.6. Diskussion

3.6.1. In kristallographischer Hinsicht

Es wurde bereits erwähnt, dass die Moleküle im Kristall starke thermische Bewegungen ausführen. Dadurch wird die Zahl der beobachtbaren Reflexe verkleinert und die berechneten Elektronendichteverteilungen weisen breite Maxima auf. Es war also von Anfang an klar, dass keine sehr genaue Analyse erwartet werden durfte. Da die Untersuchung jedoch vorwiegend die Konformation des Moleküls betraf, trat dieser Aspekt in den Hintergrund. Wenn trotzdem eine recht langwierige Verfeinerung durchgeführt wurde, dann eben deshalb, weil versucht werden sollte, jede in den gemessenen Daten enthaltene Information auszuwerten. Die kleinen R - Faktoren von etwa 8 % dürfen jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Genauigkeit der Koordinaten nicht sehr gross ist. Bei einer so weit getriebenen Verfeinerung dürfte zudem eine Anpassung der Parameter an die in den Daten enthaltenen Fehler auftreten, der natürlich keine Bedeutung zukommt. Mit den Daten des "Linear Diffractometer" wurden Bindungslängen erhalten, deren Abweichungen vom normalen Wert von 1.54 Å geringer waren als die Abweichungen der aus photographischen Daten erhaltenen Bindungslängen. Die anhand der letzten Differenzsynthese nach Cochran[3), 24)] bestimmten Standardabweichungen liegen für die Elektronendichte bei etwa 0.2 e/Å^3, für die Atomlagen bei etwa 0.03 Å und für die Bindungslängen bei etwa 0.04 Å. Alle diese Angaben beziehen sich auf die mit dem Diffractometer erhaltenen Daten. Fig. 4 zeigt die als Abschluss gerechnete dreidimensionale Fouriersynthese mit dem eingezeichneten Molekül. Die Packung der einzelnen Moleküle in der Einheitszelle ist aus Fig. 5 ersichtlich. Die intermolekularen Abstände halten sich in normalem Rahmen; der kleinste Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen beträgt 3.8 Å, derjenige zwischen den zwei nächsten Wasserstoffatomen 2.9 Å.

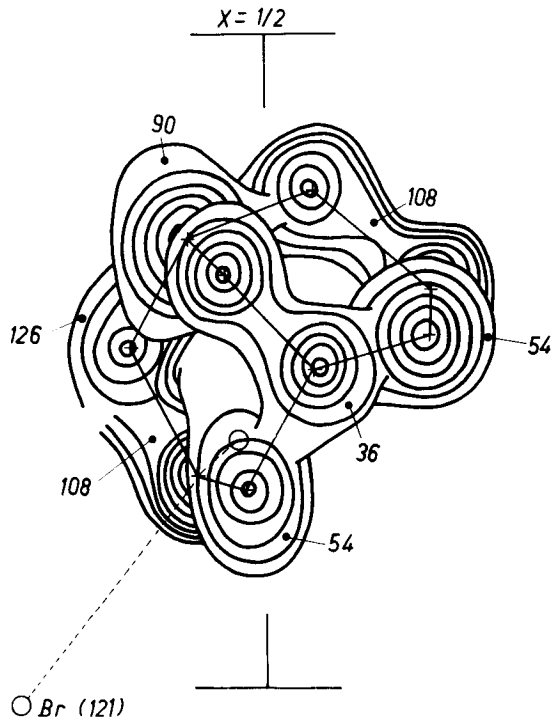


Fig. 4 Abschliessende dreidimensionale Fouriersynthese.

Die angeschriebenen Zahlen bezeichnen den Wert der z-Koordinate in 360stel. Konturen eingezeichnet beginnend mit 1 e/Å^3, Aequidistanz = 0.5 e/Å^3

3-Azabicyclo-(3.3.1)-nonan-HBr

Beobachtete und berechnete Strukturamplituden.

Die ersten zwei Kolonnen beziehen sich auf die Daten des "Linear Diffractometer".

Für die mit einem Stern bezeichneten Werte ist $\sigma < I < 2\sigma$. Die andern zwei Kolonnen beziehen sich auf die photographischen Daten.

F-Werte 100x absolut.

H	K	L	F_o	F_c	F_o	F_c
0	0	2			24244	25832
0	0	4			12524	12838
0	0	6			11375	11829
0	0	8			4136	3680
1	0	1	5409	5318	5745	5749
1	0	2	6673	6232	5860	6786
1	0	3	14916	15075	13443	14369
1	0	4	1083	1100		
1	0	5	7126	7618	7583	7523
1	0	6	1493	2187	2183	2338
1	0	7	1408	1792		
1	0	8	567*	1643		
1	0	9	1324	2535		
1	1	0	7270	7181		
1	1	2	3201	3566	3217	3073
1	1	4	4576	5008	4596	4010
1	1	6	4466	4807	4941	4228
1	1	8	609*	991		
2	0	0	3633	3009		
2	0	1	744	1714		
2	0	2	1590	1104	2183	1541
2	0	4	567*	921		
2	0	5	8821	9087	7928	8457
2	0	6	854	1093		
2	0	7	4077	4814	5285	4825
2	0	9	1455	1425		
2	1	1	943	705		
2	1	2	12640	13090	11605	13718
2	1	3	5641	5867	5745	5240
2	1	4	5020	5589	5285	5516
2	1	5	3996	3901	4481	3921
2	1	6	1641	2077		
2	1	7	884*	1044		
2	1	8	3184	3348	2758	2904
2	1	9	753*	1017		
2	2	0	27334	28241	27461	27591
2	2	2	7436	7866	7134	8009
2	2	4	6690	7049	7124	7178
2	2	6	5388	6112	5860	5656
2	2	8	2525	2521		
3	0	0	2089	1782		
3	0	2	19200	19540	19073	19704
3	0	3	1966	2127	1609	1659
3	0	4	11888	12048	11260	11587
3	0	5	1994	1729		
3	0	6	1434	1154		
3	0	7	1318	1038		
3	0	8	5092	4886	4481	4370
3	0	9	854*	612		
3	1	0	3610	3807	3217	4033
3	1	1	13808	13227	12179	13730
3	1	2	3113	3348	2758	3091
3	1	3	4548	5063	4481	5014
3	1	4	2630	2830	3217	2818
3	1	5	5244	5432	5515	5711
3	1	6	2880	3103	2758	2789
3	1	7	3117	3387	2758	3257
3	1	8	1222	1020		
3	2	0	3121	2995	3217	3790
3	2	1	6664	7257	6549	6971
3	2	2	2753	2775	2183	3035
3	2	3	12945	13164	11605	12350
3	2	4	2131	2509	3217	2438
3	2	5	4758	5007	4711	4549
3	2	6	2195	2703	2758	2656
3	2	7	3108	3594	3447	2319
3	2	8	1780	1995		
3	2	9	2664	2818		
3	3	0	21826	22501	22406	22038
3	3	2	10248	10436	9881	10308
3	3	4	6864	7584	7124	7492
3	3	6	8517	9407	9077	9020
3	3	8	2043	2496		
4	0	0	9997	10417	9077	10100
4	0	1	7481	7559	7469	7450
4	0	2	1188	1449		
4	0	3	926*	80		
4	0	4	5062	5170	5056	5322
4	0	5	5058	4794	5285	4834
4	0	6	3206	3524	3447	2989
4	0	7	2969	2987	2183	2586
4	0	8	1412	1085		
4	1	0	8678	8417	9192	8835
4	1	2	5464	5490	5515	5202
4	1	3	2415	2140	2183	2036
4	1	4	2398	2278	1724	2465
4	1	5	2098	2554		
4	1	6	2339	2324		
4	1	7	1303*	1371		
4	1	8	1425	1519		
4	2	0	7676	7296	7009	7094
4	2	1	12975	12768	11605	11457
4	2	2	3387	3150	3217	3088
4	2	3	6348	5804	5745	6310
4	2	4	2363	2180	2183	2096
4	2	5	5486	5782	5515	5363
4	2	6	3440	3505		
4	2	7	3180	3045	2758	3067
4	3	0	1497	1057	1609	1398
4	3	1	4309	4801	4136	4817
4	3	2	7576	8187	6646	7614
4	3	3	5739	6157	5745	6086
4	3	4	4597	5021	4711	4793
4	3	5	2470	2692	2183	2717
4	3	6	1083*	1189		
4	3	8	2013	2000		
4	3	9	1133*	908		
4	4	0	9264	7896	8618	6062
4	4	2	4462	4824	4481	4382
4	4	4	3793	3889	3792	3795
4	4	6	2520	3007		
4	4	8	2174	2598		
5	0	1	7934	8350	7583	7916
5	0	2	2605	2757	3447	2727
5	0	3	13025	13249	12409	12494
5	0	4	1083*	265		
5	0	5	3755	3771	3447	3228
5	0	6	1057*	118		
5	0	7	4068	3913	4481	3785
5	0	9	3417	3434		
5	1	0	11662	11896	11260	11481
5	1	1	6344	6878	6205	6378
5	1	2	5942	5873	6205	5803
5	1	3	1497	1512		
5	1	4	4077	4541	4481	4511
5	1	5	3345	3112	2758	3107
5	1	6	5371	5664	6320	5227
5	1	7	1738	1516		
5	1	8	1506*	1845		
5	2	0	5950	5480	5860	5687
5	2	1	4111	4006	4136	4056
5	2	2	11418	11881	10916	11858
5	2	3	3793	3981	4136	3867
5	2	4	7925	8411	8043	8379
5	2	5	1303*	1220		
5	2	6	2564	2261		
5	2	7	1336*	763		
5	2	8	3066	2978		
5	3	1	9219	9834	7583	8974
5	3	2	3510	3573	2758	3359
5	3	3	1704	2023		
5	3	4	1845	1847		
5	3	5	6551	6774	6205	6001
5	3	6	1066*	704		
5	3	7	3616	3464	3447	3242
5	3	8	1328*	1119		
5	4	0	2563	2063	2758	1329
5	4	1	4339	4265	4481	4844
5	4	2	3755	3988	3792	4279
5	4	3	6377	6653	6205	6173
5	4	4	2770	3184	2758	2904
5	4	5	3166	3247	3792	3212
5	4	6	2800	3134	3217	2551
5	4	7	2161	2173		
5	4	8	2368	2307		
5	5	0	15237	15913	15856	14477
5	5	2	7671	7190	7469	7164
5	5	4	4512	4718	4711	4492
5	5	6	5929	6225	6664	5978
5	5	8	1793*	1980		
6	0	0	14383	13769	13443	13407
6	0	1	3683	3398	2758	3441
6	0	2	5971	5995	5860	5691
6	0	3	2795	2516	3447	2712
6	0	4	4489	4757	5056	4721
6	0	6	5468	5620	5515	5495
6	0	7	1171*	286		
6	1	0	5062	5533	4711	5710
6	1	1	3908	3885	4136	4067
6	1	2	2977	2927	3217	2889
6	1	3	6073	6438	6320	6139
6	1	4	1376*	1293		
6	1	5	2918	3144	2183	2647
6	1	6	1840	1483		
6	1	7	1446*	1508		
6	1	9	1565*	1243		
6	2	0	2795	2751	2758	2958
6	2	1	7046	7221	7469	7513
6	2	2	2588	2775	3447	3153
6	2	3	2867	2555	2758	2640
6	2	4	2199	2211		
6	2	5	4863	5155	5515	4706
6	2	6	1201*	895		
6	2	7	3214	3070	1609	2742
6	2	8	1539*	1519		
6	3	0	2516	2885	2758	2773
6	3	2	9291	9805	8618	9615
6	3	3	1163*	410		
6	3	4	6234	6809	6320	6674
6	3	6	2136	2377		
6	3	7	1362*	655		
6	3	8	3244	3241		
6	4	0	5912	6153	5285	5391
6	4	1	3908	4268	3217	4695
6	4	2	3011	3113	2758	2580
6	4	3	3857	4283	3217	4451
6	4	4	1912	1815		
6	4	6	2402	2244		
6	5	0	3116	2718	2758	2904
6	5	1	5265	6407	5056	6062
6	5	2	2398	1980		
6	5	3	7202	7561	6549	6870
6	5	4	1324*	574		
6	5	5	2575	2705		
6	5	7	1664*	1511		
6	5	8	1400*	162		
6	6	0	6720	6999	6549	5931
6	6	2	3201	4355	3217	3328
6	6	4	5007	5722	6205	5327
6	6	6	3903	4532	4136	3523
6	6	8	1383*	1630		
7	0	1	1252*	460		
7	0	2	7741	7787	7469	7399
7	0	3	1425*	334		
7	0	4	5878	6060	5860	5715
7	0	5	1209*	589		
7	0	6	2005	1803		
7	1	0	1231*	120		
7	1	1	5104	5714	5285	5768
7	1	2	5341	5434	5056	5304
7	1	3	2647	3657		
7	1	4	3493	3753	4136	3393
7	1	5	3354	3651	2183	3597
7	1	7	2322	2332		
7	1	8	2051	1860		
7	2	0	1861	1765	1609	1611
7	2	1	4001	4164	4136	3982
7	2	2	2728	2507	3217	2447
7	2	3	5794	6149	5285	5082
7	2	4	1191*	1380		
7	2	5	2668	2429	2758	2200
7	2	6	1992	2113		
7	2	7	1928	2013		
7	2	8	1664*	1267		
7	3	0	8251	8885	7813	7566
7	3	1	1780	1776		
7	3	2	4064	3836	3792	3516
7	3	3	1645	1575		
7	3	4	2800	2937	2758	2594
7	3	5	1527*	1062		
7	3	6	3316	3219	3447	2901
7	4	0	6390	6730	6320	6432
7	4	1	3523	3758	3447	3562
7	4	2	3836	3611	3792	3445
7	4	3	2030	3585		
7	4	4	2119	2127		
7	4	6	2588	2598		
7	5	1	5592	5379	5285	5391
7	5	3	4584	3971	4481	4098
7	5	4	1582*	767		
7	5	5	4502	4954	4711	4257
7	5	7	2508	2332		
7	6	0	5054	4691	5056	4345
7	6	1	3159	3620	2758	3493
7	6	2	3810	3666	3792	3137
7	6	4	2246	3490		
7	6	5	2897	3263		
7	6	7	1827*	1728		
7	7	0	2762	2027	1609	1360
7	7	2	3662	2839	3447	3168
7	7	6	1975	1730		
8	0	0	791	103		
8	0	1	9152	9611	8847	8987
8	0	4	1324*	1209		
8	0	5	5358	5530	5056	4800
8	0	7	3163	3158		
8	1	0	3417	3644	3217	3796
8	1	1	4237	4211	4136	4297
8	1	2	6635	7225	6205	6757
8	1	3	2705	4072	3217	4014
8	1	4	4813	5086	5515	4990
8	1	5	2436	2469		
8	1	6	1806	1859		
8	1	8	1772*	1968		
8	2	0	9075	9323	8273	8729
8	2	1	3497	4047	3217	3766
8	2	2	4474	4589	4481	4064
8	2	3	2169	2405		
8	2	4	3903	3553	3792	3515
8	2	5	2389	2838		
8	2	6	4580	4623	3217	4267
8	2	8	1548*	1408		
8	3	1	4094	4348	3217	4064
8	3	3	6115	6566	5515	5902
8	3	5	1996	2077		
8	3	7	2343	2365		
8	4	0	2474	3141		
8	4	1	4187	3657	4136	3664
8	4	2	1958	2795		
8	4	3	3738	3259	3447	2851
8	4	4	3565	3538	3447	3670
8	4	5	2681	3929	3447	2757
8	4	6	2115	2153		
8	4	7	1700*	1389		
8	5	0	4391	3681	5285	3696
8	5	2	6369	6620	6664	6152
8	5	4	5269	5162	5860	4915
8	5	5	1518*	1334		
8	5	6	1324*	810		
8	6	0	2525	2607	3217	2026
8	6	1	5815	6578	5515	5867
8	6	2	2305	2372		
8	6	3	1370*	1614		
8	6	4	1637*	1206		
8	6	5	3075	3958		
8	6	7	2512	2001		
8	7	0	2981	2709	2183	2915
8	7	1	3011	2913	2183	2456
8	7	2	1624*	1694		
8	7	3	4736	4495	4481	4002
8	7	5	2119	1480		
8	8	0	4018	3650	3447	4197
8	8	2	1869*	1939		
8	8	4	1988*	1951		
8	8	6	2601	2574		
9	0	1	1696*	663		
9	0	2	3540	3291		
9	0	3	1721*	1207		
9	0	4	3193	3618		
9	0	5	1374*	233		
9	0	8	2034*	2275		
9	1	1	2309	2201		
9	1	2	2115	2001		
9	1	3	2478	2266		
9	1	4	2030	1895		
9	1	6	1573*	1239		
9	2	0	3964	3988	2758	3774
9	2	1	3146	3069	2758	2860
9	2	2	1983	2144		
9	2	3	4347	4009	4136	3992
9	2	4	1806	1916		
9	2	5	1827	1275		
9	2	6	2148	1959		
9	2	7	1675*	268		
9	3	0	3988	4202	3447	3686
9	3	1	1928	2041		
9	3	2	2288	2991		
9	3	4	2711	2726		
9	3	5	1535*	1448		
9	3	6	2322	2230		
9	4	1	1772*	1345		
9	4	2	2580	2000		
9	4	1	3387	3386		
9	4	2	2432	1974		
9	4	5	2212	2439		
9	4	6	2212	1640		
9	4	7	1941*	1449		
9	5	0	2081	1449		
9	5	1	3265	3857	3447	3600
9	5	2	2998	2835	3217	3108
9	5	3	1873	1777	1609	1531
9	5	4	1848*	1039	1724	1280
9	5	5	2795	2458		
9	6	0	3730	4148	3792	3980
9	6	2	2829	3068		
9	6	4	1761*	2651		
9	7	0	1565*	1598		
9	7	1	3256	2391		
9	7	2	2013	1291		
9	7	3	4229	4387		
9	7	4	1823*	1038		
9	7	5	3066	2401		
9	8	0	3155	2841		
9	8	2	1607*	992		
9	8	4	2216	1041		
9	9	2	2778	2903		
9	9	4	1913*	1576		
10	0	0	4026	3726	4136	3505
10	0	1	1353*	1538		
10	0	2	2005	1673		
10	0	4	2842	2449		
10	0	6	3595	3272		
10	1	0	2470	1910		
10	1	1	3480	3689	3447	3667
10	1	2	1945	1814		
10	1	3	3146	3499		
10	1	4	2093	1891		
10	1	5	2140	1665		
10	1	6	1641*	1678		
10	2	0			2758	917
10	2	1	5680	5832	5056	5110
10	2	2	1742*	1665		
10	2	3	3328	2780	1609	2929
10	2	4	1573*	1288		
10	2	5	3168	2913		
10	2	7	1742*	1521		
10	3	1	2808	2862		
10	3	2	4559	5009	3447	4330
10	3	4	4018	3909		
10	4	0	3387	3156		
10	4	1	3451	3886		
10	4	2	3282	3350		
10	4	3	1434*	1899		
10	4	4	2453	2327		
10	4	5	1988	1666		
10	4	6	2038	1749		
10	5	0	1467*	696		
10	5	1	3294	2552		
10	5	3	3662	3669		
10	5	5	1971*	1154		
10	6	0	1865*	2289		
10	6	1	1662*	1271		
10	6	3	2372	2264		
10	6	4	1848*	1533		
10	6	5	1755*	1164		
10	6	6	2309	1703		
10	7	0	4390	3350	4136	3108
10	7	2	2609	1714		
10	7	4	2965	2055		
10	8	1	3434	2819		
10	8	2	1709*	1141		
10	8	3	2030*	704		
10	9	1	3434	2519		
10	9	3	2512	1887		
10	10	0	3599	1863		
10	10	2	3091	1858		
11	0	1	3485	3528		
11	0	3	4314	4098		
11	0	5	1510*	462		
11	1	0	3476	3608		
11	1	1	3041	3026		
11	1	2	3265	3431		
11	1	3	2850	2675		
11	1	4	3058	3000		
11	1	6	2575	2495		
11	2	0	3937	3636		
11	2	1	2055	2368		
11	2	2	1337	1163		
11	2	3	1878*	1795		
11	2	4	2495	2812		
11	3	1	3438	3768		
11	3	2	1434*	1193		
11	3	5	2026*	2405		
11	3	6	1497*	849		
11	4	0	2648	3009		
11	4	1	2833	2574		
11	4	2	1599*	2211		
11	4	3	3810	3881		
11	4	4	2216	2224		
11	4	5	2013*	1505		
11	4	6	1852*	1604		
11	5	0	3425	3489		
11	5	1	1603*	943		
11	5	2	2250	1987		
11	6	0	2191	1046		
11	6	1	1776*	2606		
11	6	2	1666*	893		
11	7	1	2609	1824		
11	7	2	2241	2372		
11	7	4	1814*	1460		
11	7	5	2000	1387		
11	8	2	2208*	2266		
11	9	1	1717*	1420		
12	0	1	3696	3701		
12	0	5	1861*	942		
12	0	6	1527*	220		
12	1	0	2499	1902		
12	1	1	3015	2615		
12	1	4	1586*	1336		
12	1	5	1818*	1240		
12	1	6	1988*	1633		
12	2	2	1730*	1571		
12	2	4	1510*	1339		
12	2	6	1725*	959		
12	3	0	1632*	1373		
12	3	1	1767*	744		
12	3	3	1148*	1199		
12	4	1	1861*	1555		
12	4	3	2254	2512		
12	5	1	1510*	236		
12	5	2	1767*	1155		
12	6	2	2186*	2295		
12	6	3	2005*	813		
12	6	4	2406	1922		
12	7	1	3506	2886		
12	7	3	2140*	1039		
12	7	4	1717*	406		
12	8	0	2030*	1314		
12	8	3	1767*	1270		
12	9	0	2381*	1827		
13	0	2	2804	2822		
13	0	3	1797*	1412		
13	0	4	3578	3603		
13	1	0	2031*	818		
13	1	1	2859	2772		
13	1	2	1810*	1590		
13	2	2	1679*	1014		
13	2	3	2731	2184		
13	3	0	2436	2442		
13	3	1	2330	2090		
13	3	2	1624*	1548		
13	3	3	2351	1886		
13	3	4	1971*	1273		
13	4	0	2358	2780		
13	4	1	1954*	2194		
13	4	4	1961*	1139		
13	5	0	1696*	473		
13	5	1	2808	2224		
13	6	1	2381	1593		
13	6	3	1806*	1334		
13	7	0	2343	1511		
13	7	1	1857*	1133		
13	10	0	2106*	955		
14	0	1	1806*	2058		
14	0	3	1717*	130		
14	1	0	1768*	1909		
14	1	2	1958*	1324		
14	1	4	1903*	978		
14	2	0	1903*	653		
14	2	2	1742*	1440		
14	3	0	1679*	291		
14	4	0	2212*	748		
14	4	1	1903*	1293		
14	4	2	3074	1982		
14	4	3	1958*	662		
14	9	0	1789*	170		
15	0	1	1780*	430		
15	0	3	1721*	18		
15	1	1	1717*	1055		
15	2	0	1950*	1306		
15	6	0	1938*	827		
15	8	0	1865*	163		
16	5	0	1848*	705		

Leer - Vide - Empty

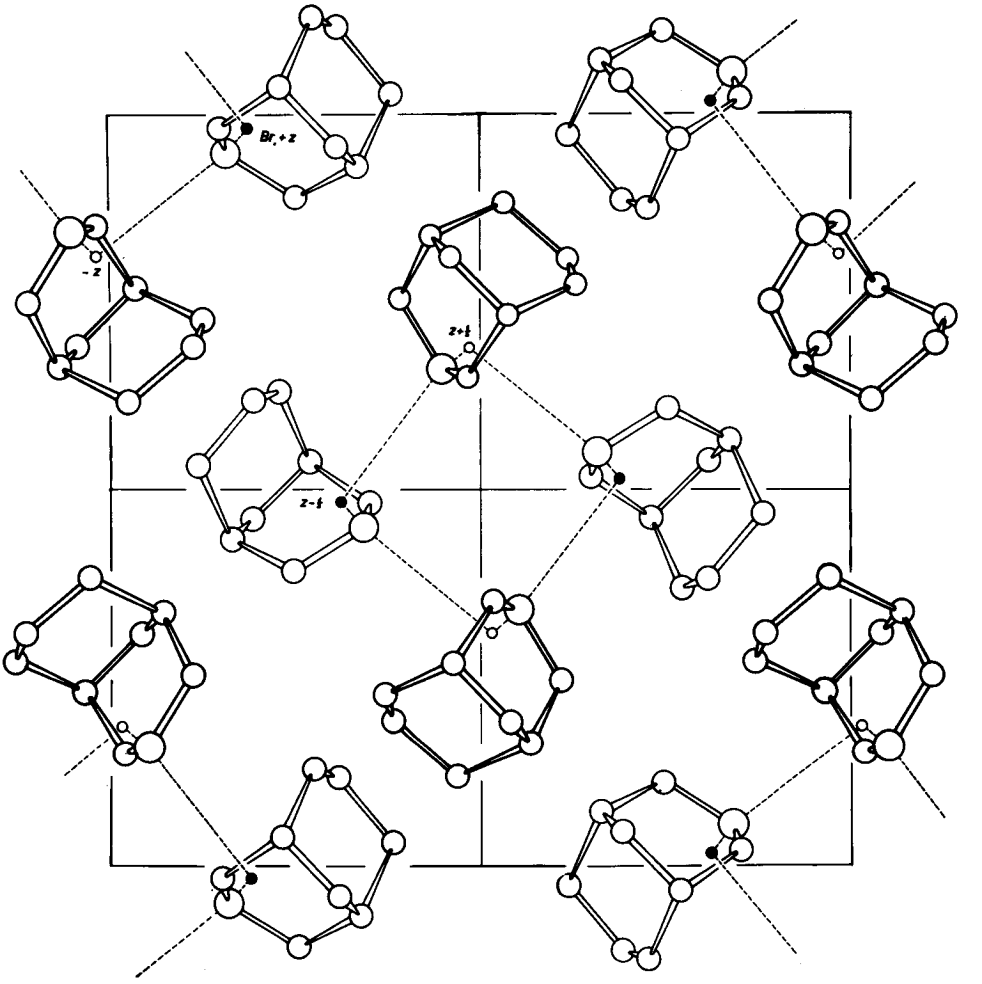


Fig. 5 Packung der Moleküle in der Einheitszelle.
Eingezeichnet ist eine Einheitszelle in der Projektion entlang der c-Achse.

3.6.2. In chemischer Hinsicht

Die röntgenkristallographischen Untersuchungen der mittleren Ringe haben gezeigt, dass bei solchen Verbindungen kein streng tetraedrischer Bindungswinkel zwischen den Kohlenstoffatomen vorliegt. Vielmehr muss mit einem Wert von etwa 112° [20] gerechnet werden. Das Mittel aller Bindungswinkel beträgt im vorliegenden Fall denn auch 111.7^{o}, der grösste Winkel 118°. Die dadurch bewirkte Spreizung des ABN - Moleküls ergibt für die Distanz zwischen dem Stickstoff und dem C_8 - Atom einen Wert von 3 Å, während theoretisch bei tetraedrischen Winkeln nur 2.5 Å zu erwarten wären. Energetische Betrachtungen zeigen, dass die zur Spreizung aufzuwendende Energie erheblich kleiner ist als die zur Konformationsänderung in die Wannenform erforderliche. Nach verschiedenen Literaturangaben [25)-27)] schreibt man der Wannenform des Cyclohexans etwa 5 - 10 kcal/Mol mehr zu als der Sesselform, während die Spannungsenergie beim ABN nur etwa 1 - 2 kcal/Mol betragen dürfte. (Dieser Wert wurde durch pK - Messungen bestätigt, nähere Angaben siehe weiter unten).

Fig. 6 zeigt die Lage der Atome im Molekül. Die Atomkoordinaten wurden auf ein molekulares Achsensystem transformiert, wobei für die Atome C_1, C_2, C_6 und C_7 die beste Ebene berechnet wurde. Das frei liegende Atom C_5 führt die grössten Temperaturbewegungen aus, während die beiden relativ nahe zusammenliegenden Atome N und C_8 die kleinsten Temperaturbewegungen aufweisen. Die Zeichnung zeigt die Dehnung des Moleküls. Eine Verdrehung des Ringgerüstes scheint jedoch nicht vorzuliegen.

Für den Chemiker stellt sich bei röntgenkristallographischen Strukturanalysen immer die Frage, wie weit er ein gefundenes Modell in seine Vorstellung übernehmen soll, welche Ergebnisse signifikant sind und ob er, bei einer mit Schweratom - Derivaten ausgeführten Analyse, die erhaltenen Resultate auch auf die unveränderte Verbindung anwenden darf. Wegen der Ungenauigkeit der erhaltenen Bindungswinkel (geschätzte Standardabweichungen etwa 2°) ist den einzelnen Werten keine allzu grosse Bedeutung beizumessen. Immerhin lässt sich sagen, dass bei Bildung des Mittels für die Bindungswinkel symmetrisch zu einer Ebene durch N, C_5 und C_8 der alicyclische Sechsring etwas grössere Bindungswinkel aufweist als der heterocyclische. Qualitativ steht dieser Befund im Einklang mit den verschieden langen Bindungen zwischen N-H (1.00 - 1.03 Å) und C-H (1.09 Å) [28)]; die längere C-H - Bindung könnte eine solche Verzerrung bewirken.

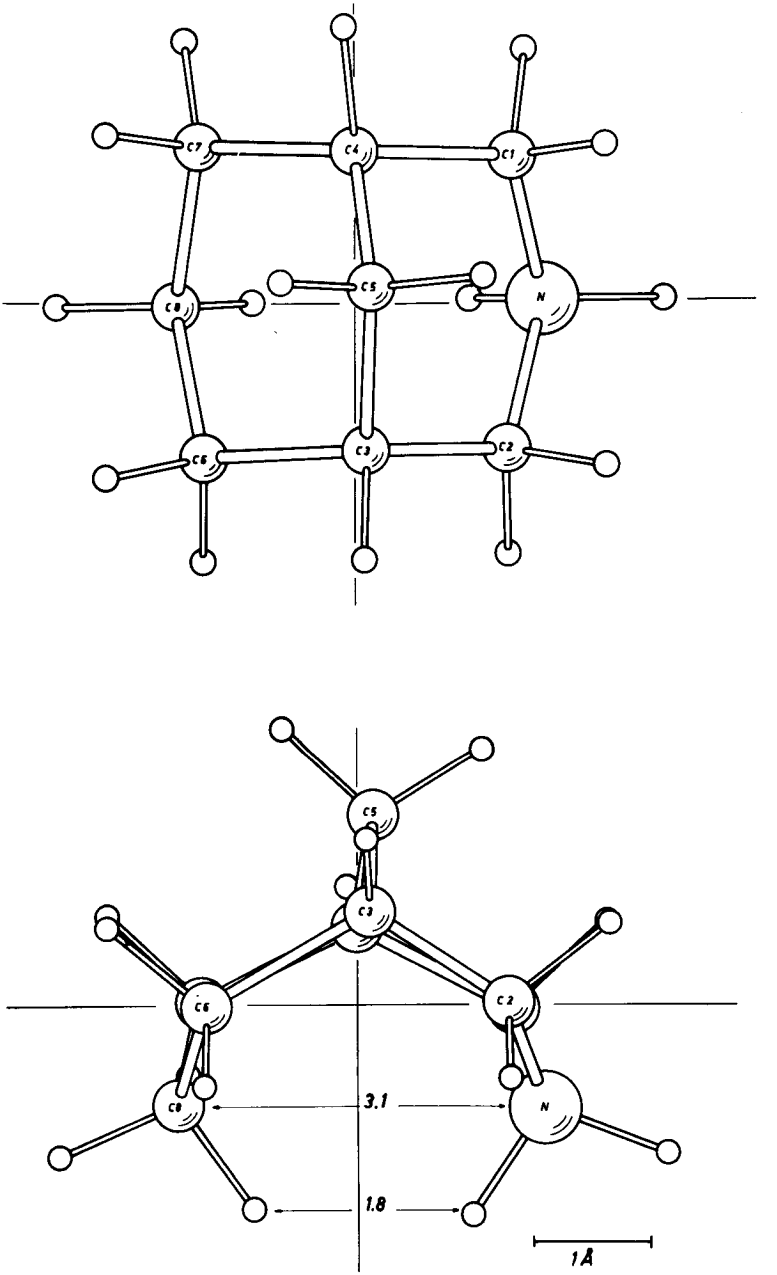
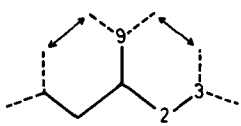
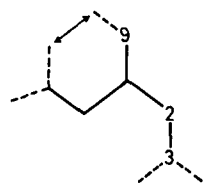


Fig. 6 Geometrie des Moleküls auf ein molekulares Achsensystem transformiert. Die eingezeichneten Wasserstoffatome entsprechen berechneten Lagen.

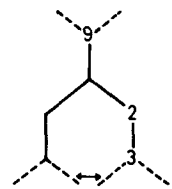
Wie wirkt sich nun das Stickstoffatom in 3-Stellung auf die Konformation aus ? Zur Abklärung dieser Frage wurden von drei verschiedenen Derivaten die pK - Werte bestimmt, nämlich von 2-, 3- und 9-Azabicyclo-(3.3.1)-nonan - Hydrohalogeniden. Diese drei Substanzen wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. Leonard zur Verfügung gestellt. Im Fall 1 einer Wanne-Wanne - Konformation wären die 9-Aza- und die 3-Aza - Verbindung stärkere Säuren als die 2-Aza- Verbindung, da die Wasserstoffabstossung eine Deprotonierung erleichtern würde. Analog wäre im Fall 2 der Sessel-Wanne - Konformation bei gleichen Anteilen beider Konformerer die 9-Aza - Verbindung stärker sauer als die 3-Aza - Verbindung während der 2-Aza - Verbindung der höchste pK - Wert zukäme. Nur im Fall 3 ist die 3-Aza - Verbindung die stärkere Säure, während die 2-Aza- und die 9-Aza - Verbindung gleiche pK - Werte



(1)



(2)



(3)

aufweisen müssten. Die Bestimmung der pK - Werte *) ergab folgendes Ergebnis:

2- ABN - HCl	pK = 10.13
3- ABN - HCl	pK = 9.39
9- ABN - HBr	pK = 10.16

Somit haben alle drei Derivate Sessel-Sessel - Konformation. Mit grosser Wahrscheinlichkeit hat demnach auch das freie Bicyclo-(3.3.1)-nonan diese Konformation.

Wie bereits erwähnt kann zudem aus den pK - Differenzen die Spannungsenergieabnahme bei der Entfernung eines Protons der NH_2^+ - Gruppe berechnet werden. Aus der Beziehung $\Delta G = -RT \cdot \ln \Delta K$ erhält man als Energieunterschied zwischen der 2-Aza - bzw. 9-Aza - Verbindung und der 3-Aza - Verbindung einen Wert von 1 kcal/Mol. Die Spannungsenergiedifferenz liegt also in der zu erwartenden Grössenordnung.

---

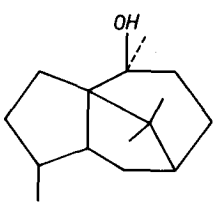
*) Ausgeführt im Laboratorium von Herrn P.-D. Dr. W. Simon vom Labor für organische Chemie der ETH. Mikrotitration mit TMAH.

4. STRUKTURANALYSE DES DI-PATSCHULI-CHROMSÄUREESTERS*)

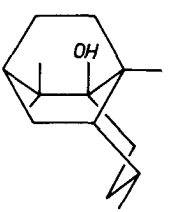
4.1. Einleitung

Primäre und sekundäre Alkohole lassen sich mit Chromsäure oxidieren. Primäre Alkohole geben dabei Aldehyde und Säuren, während aus sekundären Alkoholen Ketone entstehen. Obwohl der Mechanismus dieser Reaktion noch nicht vollständig aufgeklärt ist, scheint es sehr wahrscheinlich, dass Chromsäureester als unstabile Zwischenprodukte gebildet werden. Einige tertiäre Alkohole liefern mit Chromsäure stabile Chromsäureester, die sich zur Untersuchung gewisser Aspekte des Reaktionsmechanismus eignen. Von besonderem Interesse ist dabei der Cr - O - C - Winkel. Wenn dieser Wert bekannt wäre, liessen sich eventuell Aussagen über die Art des Angriffs der Chromsäure machen.

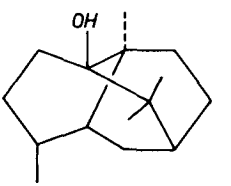
Es stand uns ein Chromsäure-diester des Patschulialkohols**) zur Verfügung, dessen Kristalle sich gut für eine Strukturanalyse eigneten. Die Struktur des Patschulialkohols (I) selbst war dabei nicht von unmittelbarem Interesse, da sie als durch durch Abbau und Totalsynthese[29), 30)] aufgeklärt galt. Im Laufe der Strukturanalyse zeigte es sich jedoch, dass die vorgeschlagene Strukturformel (I) mit den Resultaten der Röntgenstrukturanalyse nicht vereinbar war.



I



IIA



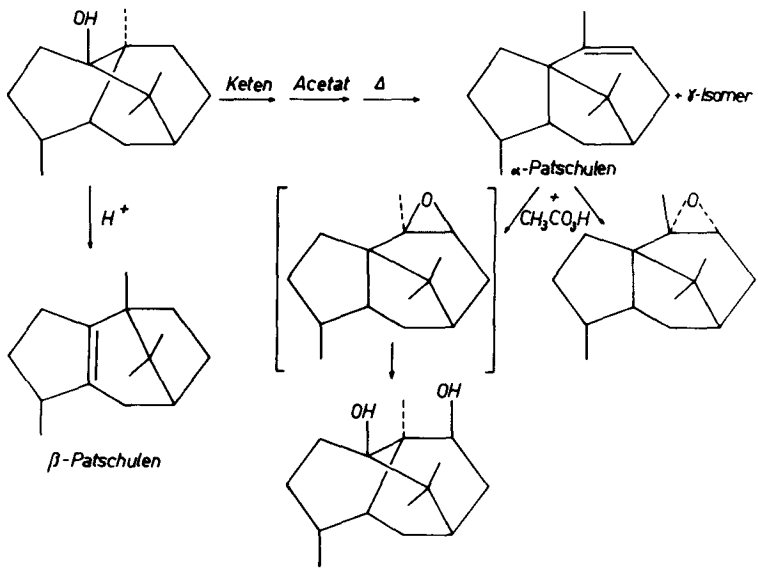
IIB

---

*) Teilweise in Zusammenarbeit mit Herrn H. P. Weber.

**) Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser für die Ueberlassung dieser Kristalle.

Vielmehr wurde ein Kohlenstoffgerüst erhalten, das der Formel (II A) entspricht. Die Verwandtschaft mit der alten Formel (I) zeigt die andere Schreibweise (II B). Die Vermutung, dass bei der Veresterung des Alkohols eine Umlagerung aufgetreten sei, fiel dahin, da sowohl die Hydrolyse des Di-esters mit alkoholischer Natronlauge (0.2n) mit 69 % Ausbeute, als auch die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Aether bei Zimmertemperatur mit 84 % Ausbeute unveränderten Patschulialkohol ergaben *). Eine von G. Büchi [31] auf Grund unserer neuen Strukturformel vorgenommene Revision seiner Resultate des Abbaus ergab, dass alle chemischen Tatsachen sich mit der neuen Struktur vereinbaren lassen. Dabei muss der Abbau des Patschulialkohols zu α - resp. β -Patschulen mit einer Umlagerung verbunden sein:



Die Strukturformeln sowohl des α - wie des β -Patschulens sind durch Totalsynthese erhärtet. Da die Umlagerung beim Abbau zu α - resp. β -Patschulen nicht erkannt wurde, kam man zur alten Formel (I) für den Patschulialkohol.

---

*) Herrn B. Gubler vom org. chem. Labor der ETH sei für die Ausführung dieser Reaktionen gedankt.

4.2. Kristallographische Daten

Di-Patschuli-chromsäureester, $(C_{15}H_{25}O)_2CrO_2$
rote, prismenförmige Kristalle $M = 526.7$
orthorhombisch: $a = 20.65$, $b = 11.45$, $c = 11.92$ Å
$V = 2818$ Å^3, $D_x = 1.241$, $D_m = 1.243$, $Z = 4$
systematische Auslöschungen: h00: $h = 2n + 1$
0k0: $k = 2n + 1$
00l: $l = 2n + 1$
Raumgruppe Nr. 19, $P2_12_12_1$

Die Bestimmung der Zellkonstanten erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme aus Nullschicht-Präzesionsaufnahmen mit CuKα-Strahlung ($\lambda = 1.542$ Å). Mit einberechneten apparativen Ungenauigkeiten weisen diese Werte Fehler von etwa 0.15 % auf.

4.3. Intensitätsmessungen

Zur Bestimmung der Intensitäten wurde ein nadelförmiger Kristall, dessen Grundfläche ein Rhombus mit den Diagonalen 0.5 mm und 0.25 mm war, in Richtung der Nadelachse (entsprechend der kristallographischen c-Achse) montiert. Die Messung der Intensitäten erfolgte auf dem "Linear Diffractometer". Dabei wurden die reziproken Gitterebenen (hk0) bis (hk10) vermessen. Dies führte zu 1264 beobachteten Reflexen, deren Intensitäten grösser als die entsprechenden Standardabweichungen waren. Davon waren 76 Reflexe nachzumessen, da sie zu nahe beim Ursprung lagen und bei automatischer Einstellung zu grosse Abweichungen aufwiesen. Wegen der orthorhombischen Symmetrie musste jeweils nur 1/4 der reziproken Gitterebenen, also nur der Bereich mit h und $k > 0$, berücksichtigt werden. Der für MoKα-Strahlung geringe Absorptionskoeffizient von $\mu = 4.6$ cm^{-1} erlaubte es, eine Korrektur der Intensitätswerte für Absorptionseffekte zu vernachlässigen. Die Intensitäten wurden demnach nur für Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert. Die kleine Anzahl der Reflexe erklärt sich aus den grossen Temperaturbewegungen der Atome.

4.4. Strukturanalyse

4.4.1. Patterson - Synthese

Zur Aufklärung der Struktur wurde vorerst eine dreidimensionale Patterson-Synthese gerechnet. Wegen eines Defektes am Diffractometer standen erst 1116 Reflexe bis hk8 zur Verfügung. Berechnet wurde 1/8 der Einheitszelle mit Schrittgrössen von 0.52 Å für a, 0.57 Å für b und 0.60 Å für c, entsprechend 2541 Punkten. Die Interpretation bot keine besonderen Schwierigkeiten. Die Lage des Cr - Atoms konnte aus den Cr - Cr - Vektoren in den Ebenen $x = 1/2$, $y = 1/2$ und $z = 1/2$ mit Sicherheit bestimmt werden. Es konnten jedoch nicht die erhofften Anhaltspunkte für die Lagen der vier Sauerstoffatome, die in Form eines Tetraeders um das Chrom gruppiert sind, gefunden werden. Mit den erhaltenen Cr - Koordinaten ($x = 0.0939$, $y = 0.0926$, $z = 0.0994$) wurden Strukturfaktoren mit einem angenommenen Temperaturfaktor von $B = 4$ Å^2 gerechnet. Der erhaltene R-Faktor für die Chromphasen betrug 49.2 %.

4.4.2. 1. Fouriersynthese mit Cr - Phasen

Es wurde 1/4 der Einheitszelle (asymmetrische Einheit) mit denselben Schrittgrössen wie für die Patterson-Synthese gerechnet. 174 Reflexe, deren Chrombeitrag sehr klein war, wurden von der Rechnung ausgeschlossen, da ihre Phasen offensichtlich sehr unzuverlässig waren.

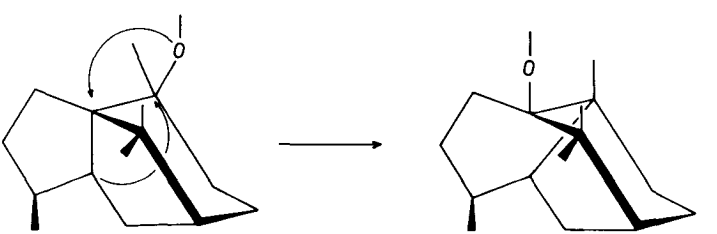
Die Fouriersynthese zeigte ein sehr schwer interpretierbares Bild. Die Umgebung des Cr - Atoms war durch starke Abbruchefekte beeinflusst, die das Auffinden des Sauerstoff - Tetraeders erschwerten. Trotzdem konnten die Lagen aller vier Sauerstoffatome mit einiger Sicherheit festgelegt werden. Aus der Vielzahl der anderen Maxima waren hingegen keine weiteren Anhaltspunkte ersichtlich. Der R-Faktor für dieses Modell mit dem Chromatom und den vier Sauerstoffatomen war mit 49 % stationär geblieben.

4.4.3. 2. Fouriersynthese mit Cr + 4 O-Atomen

Diese Fouriersynthese bestätigte die Lage der vier Sauerstoffatome und gab bereits ein wesentlich schärferes Bild. Es war möglich, zwei an Sauerstoffatomen hangende Sechsringe zu lokalisieren. Ueber den weiteren Aufbau der beiden Patschuli - Moleküle herrschte jedoch Unklarheit. Zudem zeigten die Sechsringe eine andere Konfiguration (Sauerstoffatome äquatorial anstatt axial) als auf Grund der Formel (I) zu erwarten gewesen wäre. Es richtete sich bereits hier ein erster Verdacht gegen die vorgeschlagene Formel, obwohl auch eine Konfigurationsänderung bei der Esterifikation, etwa bei einer S_{N2}-Reaktion, nicht als ausgeschlossen erschien. Jedenfalls war es auf Grund der angegebenen Formel unmöglich, weitere Atome des Kohlenstoffgerüstes zu bestimmen. Vor allem waren keine Fünfringe zu sehen. Man entschloss sich deshalb, eine weitere Fouriersynthese mit den beiden Sechsringen zu rechnen. Der R-Faktor für die 12 Kohlenstoff-, die 4 Sauerstoff- und das Chromatom betrug 44.2 %.

4.4.4. 3. Fouriersynthese

Die Lagen der bis jetzt eingegebenen Atome wurden bestätigt. Eine Uebereinstimmung mit dem uns angegebenen Modell war jedoch nicht zu erzielen. Im besonderen konnten die beiden Fünfringe dieses Modells auf keine Weise mit der Elektronendichteverteilung in Einklang gebracht werden. Andererseits waren jedoch Sequenzen von Maxima zu sehen, die viel eher auf Sechsringe schliessen liessen. Eine Interpretation auf dieser Grundlage führte zu einem Modell, dass man rein formal aus dem alten Modell ableiten konnte:



Die chemischen Zusammenhänge wurden bereits in der Einleitung erläutert. Alle Atome des postulierten Modells konnten lokalisiert werden, wobei jedoch insbesondere die z-Koordinaten nur relativ ungenau festgelegt werden konnten. Eine mit sämtlichen 35 Atomen des Modells durchgeführte Strukturfaktorrechnung ergab einen R-Faktor von 35.3 %.

4.4.5. 4. Fouriersynthese mit allen 35 Atomen

Diese Rechnung wurde ausgeführt zur Kontrolle des gefundenen Modells und zur genaueren Festlegung der Atomkoordinaten. Dazu wurden die Schrittgrössen verkleinert. Alle Kohlenstoffatome wiesen Maxima von ungefähr gleicher Höhe auf, zeigten aber zum Teil eine Tendenz zur Verschiebung der Koordinaten. Andere Maxima mit vergleichbarer Höhe waren nicht vorhanden. Um die Koordinaten möglichst genau zu bestimmen, wurden für alle Maxima mit Hilfe eines Gauss-Verfahrens[32)] die Stellen höchster Elektronendichte berechnet. Zur Ausführung dieser Rechnung wurde ein FORTRAN-Programm geschrieben. Eine zu Kontrollzwecken durchgeführte Bestimmung der molekularen Geometrie des Modells ergab durchwegs vernünftige Bindungslängen. Nach dieser Stufe war der R-Faktor 29.6 %. Fig. 1 zeigt diese dreidimensionale Fouriersynthese mit dem eingezeichneten Molekül.

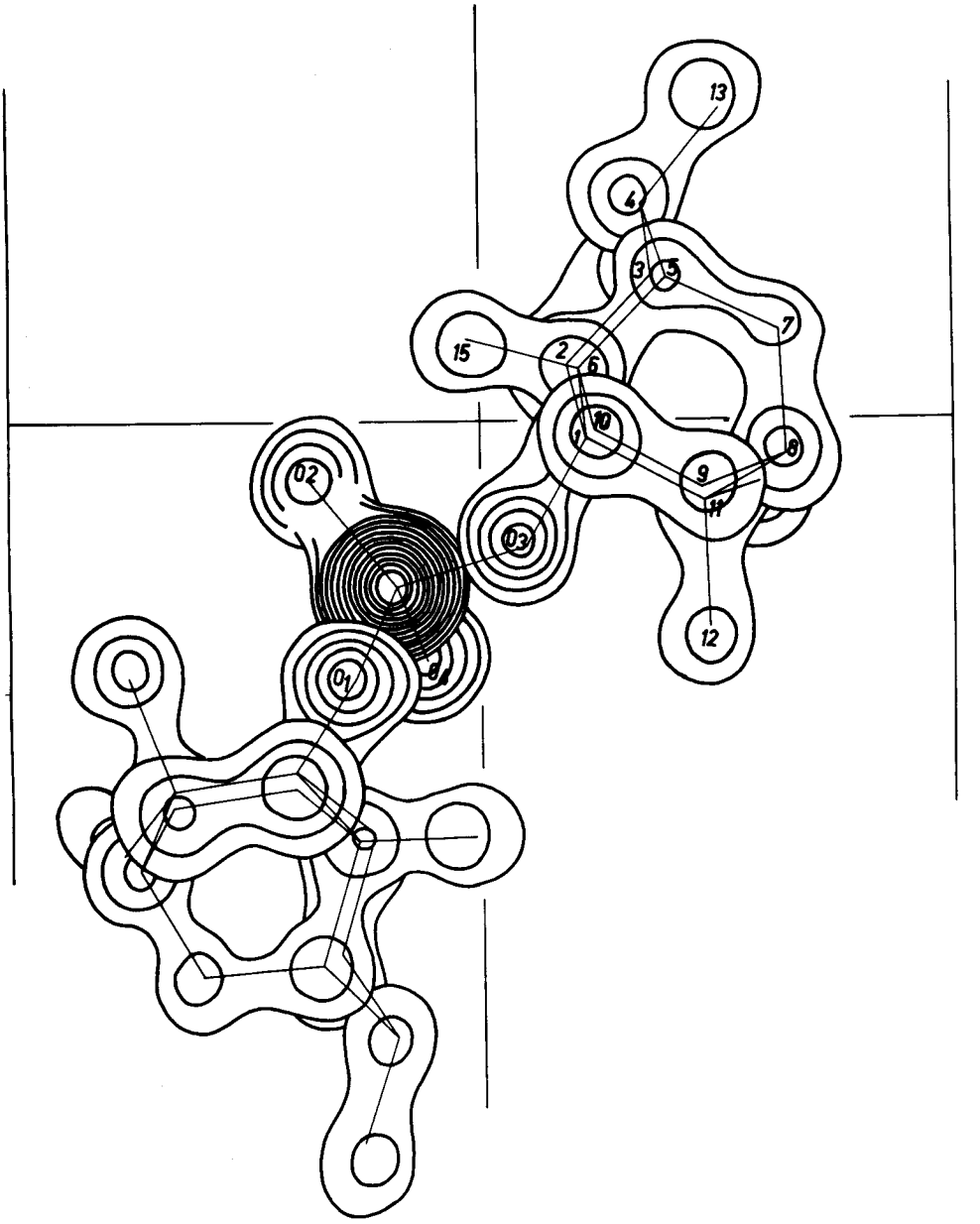


Fig. 1 Dreidimensionale Fouriersynthese.
Konturen beginnend mit 1 e/Å^3, Aequidistanz 1 e/Å^3

4.5. Verfeinerung

4.5.1. Allgemeines

Eine weitergehende Verfeinerung der Atomkoordinaten durch Fouriersynthesen war bei diesem Stand der Analyse nicht mehr zu erhoffen. Die eigentliche Verfeinerung sollte deshalb mit Hilfe der kleinsten Fehlerquadratsumme erfolgen. Unsere Rechenanlage IBM 1620 erwies sich jedoch als zu klein und zu langsam, um eine Voll-Matrix - Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren zu programmieren. Ein Programm, das nur die Diagonalterme berücksichtigte, ergab keine voll befriedigenden Resultate[33]. Deshalb wurde eine vorläufige Verfeinerung mit Differenzsynthesen ausgeführt. Dabei zeigte das Chromatom eine ausgeprägte Anisotropie in Richtung der Achsen der Einheitszelle. Eine etwas aufwendigere mathematische Behandlung der Differenzsynthese gab die Möglichkeit, diese Anisotropie zu berücksichtigen.

4.5.2. 1. Differenzsynthese

Die Differenzsynthese zeigte für die Kohlenstoffatome relativ kleine Verschiebungen an. Fig. 2 zeigt die Anisotropie des Chromatoms in der xy- und der xz - Ebene. Aus der untenstehenden Tabelle sind die Verschiebungen und Temperaturfaktorkorrekturen ersichtlich. Vergleichsweise sind ausserdem noch die entsprechenden Werte aus der 2. Differenzsynthese aufgeführt, die ein Bild von der erreichten Verbesserung geben.

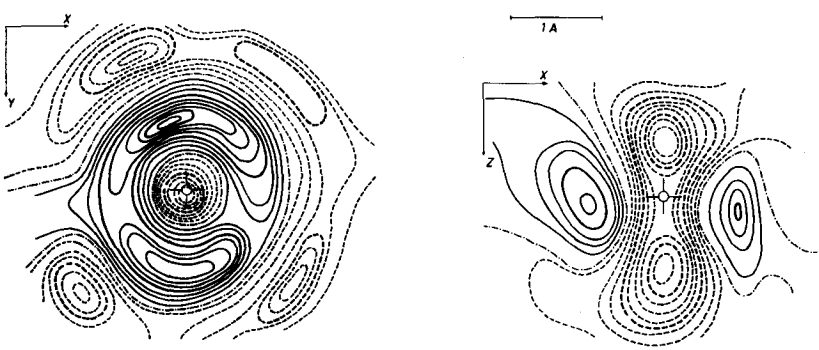


Fig. 2 Anisotropie des Chromatoms in der 1. Differenzsynthese. Konturen im Abstand von 0.25 $e/Å^3$

Tabelle 1 Korrekturen für das Chromatom (für Bezeichnungen siehe theoretischer Teil)

Berechnung der Integrale I_2 - I_6 mit folgenden Annahmen:

1. Differenzsynthese (DS 1): B = 4 $Å^2$, bis $\sin\theta/\lambda$ = 0.45
2. Differenzsynthese (DS 2): B = 5.5 $Å^2$, bis $\sin\theta/\lambda$ = 0.45

	DS 1	DS 2
I_2	2.472	2.104 $e/Å^3$
I_4	1.084	0.876 $e/Å^5$
I_6	0.621	0.488 $e/Å^7$
$\varrho_c(0)$	31.05	26.43 $e/Å^3$
$\frac{\partial^2 \varrho_c(0)}{\partial r^2}$	- 178.9	- 144.6 $e/Å^5$
D(0)	- 2.0	- 0.73 $e/Å^3$
D'_x	- 0.9	+ 0.5 $e/Å^4$
D'_y	+ 1.6	- 0.6
D'_z	- 2.3	- 1.7
D''_x	+ 28.0	+ 12.3 $e/Å^5$
D''_y	+ 43.0	+ 1.2
D''_z	- 17.2	+ 9.2
Δx	- 0.005	- Å
Δy	+ 0.009	-
Δz	- 0.013	- 0.001
Δk	+ 0.0535	+ 0.0458
ΔB	+ 1.08	+ 0.71 $Å^2$
ΔB_x	+ 2.07	+ 1.29
ΔB_y	+ 3.54	- 0.09
ΔB_z	- 2.37	+ 0.91

Aussagen über die Anisotropie der Sauerstoffatome waren nicht möglich, da eine starke Ueberlappung dieser Maxima mit dem Maximum des Chromatoms besteht. Es wurden deshalb für diese Atome die gleichen B - Werte wie für das Chromatom eingegeben. Die Temperaturfaktoren für die Kohlenstoffatome wurden geschätzt, und zwar wurden für die Ringatome $B_x = 8.0$, $B_y = 10.0$, $B_z = 5.0$ Å^2 und für die Methylgruppen $B_x = 7.0$, $B_y = 10.0$ und $B_z = 7.0$ Å^2 eingesetzt. Eine Strukturfaktorrechnung mit den beobachteten Verschiebungen und den Korrekturen für die anisotropen Temperaturfaktoren ergab einen R-Faktor von 23.7 %.

4.5.3. 2. Differenzsynthese

Eine zweite Differenzsynthese zeigte eine grosse Verbesserung insbesondere im Bereich des Chromatoms. Die Elektronendichteverteilung war durchwegs flach und es waren keine nicht erklärbaren Maxima über 0.6 e/Å^3 feststellbar. Es wurden analog zur 1. Differenzsynthese Korrekturen für die Anisotropie des Chromatoms sowie alle noch auftretenden Verschiebungen der Atomlagen ermittelt. Die abschliessende Strukturfaktorrechnung ergab einen Wert von 22.8 %.

4.6. Resultate

Tabelle 1 Di-Patschuli-chromsäureester
Atomkoordinaten nach der 2. Differenzsynthese

	x	y	z	Bx	By	Bz
Cr	.5939	.4081	-.0955	7.36	7.45	2.54
O(1)	.6511	.3413	-.0109			
O(2)	.5345	.3193	-.1216			
O(3)	.5682	.5383	-.0324			
O(4)	.6327	.4420	-.2113			
Molekül 1				Molekül 2		
	x	y	z	x	y	z
C(1)	.7131	.3005	.0005	.5178	.6155	-.0353
C(2)	.7507	.3582	-.1007	.4764	.5940	-.1422
C(3)	.8262	.3435	-.1102	.4115	.6583	-.1414
C(4)	.8532	.3880	.0074	.3698	.6545	-.0318
C(5)	.8160	.3228	.1048	.4188	.6930	.0591
C(6)	.7455	.3643	.1020	.4765	.6022	.0782
C(7)	.8235	.1900	.1039	.4473	.8198	.0417
C(8)	.7588	.1285	.1109	.5206	.8219	.0634
C(9)	.7260	.1694	.2216	.5372	.7585	.1777
C(10)	.7159	.3000	.2087	.5149	.6290	.1869
C(11)	.7156	.1670	.0124	.5520	.7407	-.0259
C(12)	.6460	.1212	.0269	.6262	.7385	-.0105
C(13)	.9263	.3719	.0207	.3134	.7395	-.0522
C(14)	.7324	.1054	-.0985	.5451	.8040	-.1412
C(15)	.7369	.4933	.1097	.4548	.4798	.0980

Ringatome C(1) - C(11): $B_x = 8.0$ By $= 9.5$ $B_z = 5.0$ Å^2
Methylgruppen C(12) - C(15): $B_x = 7.0$ $B_y = 9.5$ $B_z = 7.0$ Å^2

Tabelle 2 Di-Patschuli-chromsäureester
Bindungslängen in Å

	1	2		1	2
O(1) - C(1)	1.37	1.37	C(9) - C(10)	1.52	1.56
C(1) - C(2)	1.58	1.55	C(10) - C(6)	1.59	1.55
C(2) - C(3)	1.57	1.53	C(6) - C(1)	1.56	1.61
C(3) - C(4)	1.59	1.56	C(1) - C(11)	1.54	1.60
C(4) - C(5)	1.58	1.55	C(11) - C(8)	1.54	1.55
C(5) - C(6)	1.53	1.60	C(4) - C(13)	1.53	1.54
C(5) - C(7)	1.53	1.58	C(6) - C(15)	1.49	1.49
C(7) - C(8)	1.51	1.54	C(11) - C(14)	1.54	1.56
C(8) - C(9)	1.55	1.58	C(11) - C(12)	1.54	1.54
Cr - O(1)	1.73				
Cr - O(3)	1.75				
Cr - O(2)	1.62				
Cr - O(4)	1.64				

Tabelle 3 Di-Patschuli-chromsäureester
Bindungswinkel

C(2) - C(1) - O(1)	104°	C(2) - C(1) - O(3)	109.7°
C(11) - C(1) - O(1)	112.3°	C(11) - C(1) - O(3)	104°
C(6) - C(1) - O(1)	108.5°	C(6) - C(1) - O(3)	108.8°
O(1) - Cr - O(3)	109.4°	O(1) - Cr - O(2)	110.5°
O(2) - Cr - O(4)	110.8°	O(2) - Cr - O(3)	112.7°
O(3) - Cr - O(4)	107.9°	C(1) - O(1) - Cr	147.8°
O(1) - Cr - O(4)	105.1°	C(1) - O(3) - Cr	140.4°

Di-Patschuli-chromsäureester

Beobachtete und berechnete Strukturamplituden

F-Werte 100 x absolut

H	K	L	F_o	F_c
0	1	1	4764	6129
0	1	2	3703	3183
0	1	3	2848	3098
0	1	4	3284	4495
0	1	5	6455	6848
0	1	6	1099	1023
0	1	8	688	1063
0	1	9	5154	8183
0	1	10	810	2078
0	2	0	15151	13102
0	2	1	6473	7981
0	2	2	2448	5287
0	2	3	4878	3854
0	2	4	5164	4688
0	2	5	303	1056
0	2	6	3831	4035
0	2	7	5488	6224
0	2	9	4008	3917
0	2	10	595	870
0	3	1	10698	12304
0	3	2	6934	8981
0	3	3	1080	1790
0	3	4	6630	5154
0	3	5	4736	3883
0	3	6	1479	2632
0	3	7	2515	2188
0	3	8	2134	2566
0	3	10	1314	1583
0	4	0	16168	12964
0	4	1	1071	1373
0	4	2	4043	4902
0	4	3	732	67
0	4	4	4124	3771
0	4	5	2167	2141
0	4	6	2457	2532
0	4	7	1189	916
0	4	8	1634	1777
0	4	9	1997	1160
0	4	10	1773	3433
0	5	1	5270	6533
0	5	2	2968	3724
0	5	3	4078	3480
0	5	4	1717	980
0	5	6	2289	2194
0	5	7	2144	2662
0	5	8	2819	2832
0	5	9	2069	1433
0	6	0	4927	4135
0	6	1	842	675
0	6	2	980	671
0	6	3	2671	1677
0	6	4	1108	726
0	6	5	1418	1117
0	6	6	2327	1980
0	6	8	1904	1365
0	6	9	1392	677
0	7	2	1498	1694
0	7	3	1069	1164
0	7	4	611	382
0	7	5	1801	2233
0	7	6	1442	450
0	7	7	1477	795
0	7	8	1477	1451
0	7	9	1023	433
0	8	0	1053	232
0	8	1	541	660
0	8	3	2060	2692
0	8	4	946	194
0	8	6	793	1118
0	8	7	721	57
0	8	9	786	880
0	9	1	488	1197
0	9	5	607	210
0	9	9	565	535
0	10	0	1021	579
0	10	4	992	1289
0	10	6	688	1028
0	10	7	642	102
0	12	0	731	505
0	12	3	1686	177
0	12	7	702	208
0	14	0	721	228
0	14	1	666	8
0	14	5	1302	70
1	0	1	7778	6901
1	0	2	1978	811
1	0	3	6762	9194
1	0	4	1746	2817
1	0	5	448	554
1	0	6	583	222
1	0	7	791	2084
1	0	8	233	1892
1	0	9	391	2230
1	1	0	9048	9834
1	1	1	3826	10048
1	1	2	2649	4784
1	1	3	6493	4784
1	1	4	1298	2971
1	1	5	3520	3207
1	1	6	1236	1747
1	1	7	1669	2450
1	1	8	2891	3892
1	1	9	946	2102
1	1	10	1881	2004
1	2	1	1286	2230
1	2	2	7625	10088
1	2	3	4125	5330
1	2	4	1928	1439
1	2	5	5547	5484
1	2	6	2517	3585
1	2	7	4968	5511
1	2	8	528	1452
1	2	9	2394	2444
1	2	9	2651	2786
1	2	10	2541	2750
1	3	0	740	82
1	3	1	4181	4063
1	3	2	1978	4076
1	3	3	3307	2788
1	3	4	1797	2201
1	3	5	391	880
1	3	6	551	648
1	3	7	3734	2539
1	3	8	2621	4700
1	3	9	1960	2144
1	3	10	1011	1648
1	4	0	1222	312
1	4	1	3868	3616
1	4	2	1071	3055
1	4	3	4185	3684
1	4	4	1084	3745
1	4	5	1586	1459
1	4	6	3763	3676
1	4	7	3405	2898
1	4	8	2327	2225
1	4	9	521	951
1	4	10	1519	2054
1	5	0	555	871
1	5	1	2678	3055
1	5	2	721	548
1	5	3	3479	2864
1	5	4	3424	2738
1	5	5	3385	3054
1	5	7	2207	1980
1	5	8	1032	2177
1	5	8	1586	1491
1	5	9	1021	1023
1	5	10	443	394
1	6	0	4578	3661
1	6	1	1464	1788
1	6	2	2503	3095
1	6	3	3398	2953
1	6	4	1304	716
1	6	5	1944	2271
1	6	6	1078	1085
1	6	7	2239	1988
1	6	8	2347	1928
1	6	9	635	1112
1	7	1	1187	2059
1	7	2	742	1237
1	7	3	1426	1491
1	7	4	288	837
1	7	5	2189	1139
1	7	6	562	664
1	7	7	1276	1862
1	7	8	1147	1133
1	7	9	1118	1084
1	8	0	1197	1198
1	8	1	597	1348
1	8	2	597	144
1	8	3	1160	1184
1	8	5	817	1270
1	8	6	842	591
1	8	7	1194	981
1	8	10	574	459
1	9	2	714	415
1	9	2	1041	1696
1	9	3	901	638
1	9	4	1443	1935
1	9	7	737	196
1	10	3	574	975
1	10	5	595	650
1	10	6	877	207
1	10	8	684	543
1	10	9	877	195
1	11	4	616	411
1	11	6	772	288
1	12	7	807	288
1	12	8	591	1866
1	12	9	779	277
1	15	1	737	128
1	15	2	967	63
2	0	0	4314	4279
2	0	1	4045	6606
2	0	2	2196	2566
2	0	3	651	411
2	0	4	791	2228
2	0	5	3171	3130
2	0	6	2116	1487
2	0	7	1196	1461
2	0	8	1112	2788
2	0	9	2821	2896
2	0	10	2198	2404
2	1	0	8416	7998
2	1	1	14168	20115
2	1	2	3750	4487
2	1	3	5826	6076
2	1	4	1565	1047
2	1	5	5792	5571
2	1	6	2198	2351
2	1	7	1658	1330
2	1	8	111	111
2	1	9	1665	1849
2	1	10	877	1034
2	2	0	3052	2930
2	2	1	5851	5288
2	2	2	7832	9266
2	2	3	1963	1802
2	2	4	1929	1618
2	2	5	5294	4594
2	2	6	1221	1202
2	2	7	1594	4477
2	2	8	1708	1728
2	2	9	2162	1862
2	2	10	1864	1618
2	3	0	10910	8704
2	3	1	3126	3345
2	3	2	8959	9405
2	3	3	996	748
2	3	4	4511	4567
2	3	5	2512	1579
2	3	6	3896	3527
2	3	7	1322	571
2	3	8	616	566
2	3	10	1925	2845
2	4	1	1013	924
2	4	2	644	250
2	4	3	2891	3102
2	4	4	1943	1816
2	4	5	341	396
2	4	6	4491	4395
2	4	8	1088	710
2	4	9	1998	2167
2	4	10	4073	4942
2	4	9	980	1646
2	5	0	3515	3837
2	5	1	4125	3870
2	5	2	2839	3910
2	5	3	1944	1980
2	5	4	3733	3969
2	5	6	2112	2012
2	5	7	2037	3043
2	5	7	1894	2138
2	5	8	1816	1766
2	5	9	5014	5434
2	6	1	2332	3469
2	6	2	1584	1132
2	6	3	1897	1677
2	6	4	1820	2052
2	6	5	1673	3175
2	6	6	1406	845
2	6	7	1081	1689
2	6	8	1385	995
2	7	0	315	619
2	7	1	1202	1974
2	7	2	782	1275
2	7	3	1596	1847
2	7	4	2970	3102
2	7	6	2305	2625
2	7	7	1097	1165
2	7	8	833	515
2	8	2	688	1678
2	8	3	1234	1425
2	8	4	1886	1936
2	8	5	1110	1019
2	8	6	992	1226
2	8	7	1171	1912
2	8	8	672	690
2	9	4	635	546
2	9	5	1691	574
2	9	6	575	774
2	11	1	574	561
2	11	3	1207	726
3	0	1	3660	4447
3	0	2	14599	16077
3	0	3	5214	4090
3	0	4	9460	8694
3	0	5	4024	3604
3	0	6	714	654
3	0	7	908	356
3	0	8	5170	4545
3	0	9	1946	3078
3	0	10	861	1469
3	1	0	8168	7935
3	1	1	7662	9174
3	1	2	4779	4650
3	1	3	1675	288
3	1	4	3180	2362
3	1	5	3530	3723
3	1	6	3208	2197
3	1	7	3880	4307
3	1	9	1467	2100
3	1	10	2058	2437
3	2	0	1881	209
3	2	1	8382	10517
3	2	2	2892	4107
3	2	3	4898	4138
3	2	4	1227	1468
3	2	5	3880	4467
3	2	6	1675	1250
3	2	7	1775	2137
3	2	8	1594	2001
3	2	9	1948	2634
3	2	10	535	1138
3	3	0	594	257
3	3	1	4401	4594
3	3	2	2833	2637
3	3	3	6049	6771
3	3	4	499	233
3	3	5	2122	1112
3	3	7	382	1264
3	3	7	3194	3689
3	3	8	714	1277
3	3	9	1404	2225
3	3	10	1313	1208
3	4	0	6873	7019
3	4	1	1514	761
3	4	2	1264	1276
3	4	3	1822	1372
3	4	4	3691	2644
3	4	5	2192	2472
3	4	6	2712	2570
3	4	7	2268	2281
3	4	8	3790	3594
3	4	9	2354	1767
3	5	0	5437	7064
3	5	1	3084	3664
3	5	2	1703	1845
3	5	3	1442	1812
3	5	4	4309	3508
3	5	5	2605	2179
3	5	6	1049	1085
3	5	7	1682	1166
3	5	8	376	595
3	5	9	1466	1836
3	6	0	1069	685
3	6	1	1916	2354
3	6	2	1034	1354
3	6	3	2120	1924
3	6	4	2125	3517
3	6	6	754	546
3	6	7	1370	1010
3	6	8	1384	1535
3	7	0	2551	2205
3	7	1	1111	943
3	7	3	1719	1934
3	7	4	2758	2136
3	7	5	2431	1907
3	7	7	597	553
3	7	8	798	1084
3	8	1	915	1975
3	8	2	1161	733
3	8	3	1083	1208
3	8	5	2972	2751
3	8	6	1515	1152
3	8	7	672	574
3	9	0	658	144
3	9	2	576	776
3	9	3	772	1174
3	9	4	719	764
3	10	1	674	1074
3	10	2	610	1130
3	16	1	702	58
3	16	5	784	4
4	0	0	6714	6229
4	0	1	3968	5260
4	0	2	5534	5206
4	0	3	5478	4576
4	0	4	1561	4883
4	0	5	8105	7787
4	0	6	1000	568
4	0	7	1369	1096
4	0	8	330	512
4	0	9	801	991
4	0	10	811	1546
4	1	0	3096	2363
4	1	1	6069	5324
4	1	2	6817	7982
4	1	3	10667	9401
4	1	4	12573	10967
4	1	5	4017	3801
4	1	6	4652	5942
4	1	7	2881	3834
4	1	8	1139	1463
4	1	9	2115	1783
4	1	10	875	877
4	2	1	1407	3830
4	2	1	3433	3462
4	2	2	7246	3059
4	2	3	8161	6756
4	2	4	1331	487
4	2	5	3189	3997
4	2	6	5526	5470
4	2	8	842	591
4	2	8	3879	3024
4	2	9	1278	1690
4	2	10	1185	1035
4	3	0	6662	5353
4	3	1	5210	5928
4	3	2	1404	1579
4	3	3	2737	1656
4	3	4	1483	1173
4	3	5	1849	1329
4	3	6	1325	1707
4	3	7	1848	2246
4	3	8	929	834
4	3	9	2029	2185
4	3	10	1444	1985
4	4	0	1087	200
4	4	1	1440	1862
4	4	2	1981	1923
4	4	3	4724	3418
4	4	4	1058	3225
4	4	5	5117	4251
4	4	6	512	479
4	4	7	1187	2710
4	4	8	1271	1826
4	4	9	1341	1468
4	5	0	3840	3087
4	5	1	436	754
4	5	2	2527	1975
4	5	3	5584	4064
4	5	4	1433	1784
4	5	5	3458	1785
4	5	6	1580	1923
4	5	7	2440	2286
4	5	9	1813	1340
4	6	0	4225	3546
4	6	1	2209	3417
4	6	2	525	769
4	6	3	1904	1189
4	6	4	1396	1480
4	6	5	916	659
4	6	6	1599	361
4	6	7	1582	2470
4	7	2	924	913
4	7	3	994	1179
4	7	4	1147	1381
4	7	5	672	1390
4	7	6	684	1179
4	8	2	1547	1478
4	8	3	1341	1181
4	8	4	1341	1436
4	8	5	707	769
4	9	1	1612	2278
4	9	2	544	1445
4	9	3	800	604
4	9	4	684	800
4	9	5	1277	1483
4	9	7	848	810
4	11	1	537	395
4	11	2	566	151
4	16	2	754	50
5	0	1	7624	8626
5	0	2	4529	4194
5	0	3	2088	2443
5	0	4	11267	10032
5	0	5	1251	2117
5	0	6	2972	454
5	0	7	1892	1359
5	0	8	891	1399
5	0	9	2569	2731
5	0	10	597	371
5	1	0	1108	596
5	1	1	3537	4600
5	1	2	1171	3348
5	1	3	1453	846
5	1	4	2634	1826
5	1	5	6549	5838
5	1	6	1613	1607
5	1	7	2248	3469
5	1	8	2006	1799
5	1	9	1911	2220
5	1	10	656	503
5	2	0	7048	6551
5	2	1	1421	1941
5	2	2	1992	1724
5	2	3	6184	6875
5	2	4	4377	4106
5	2	5	6295	5658
5	2	6	4677	1399
5	2	7	2109	1961
5	2	8	359	358
5	2	9	901	1131
5	2	10	2347	2705
5	3	0	791	1445
5	3	2	4138	4946
5	3	3	2319	1607
5	3	4	2620	2160
5	3	5	2870	2680
5	3	6	3338	2801
5	3	7	1959	1967
5	3	9	541	79
5	3	10	990	7081
5	4	1	2513	2708
5	4	2	1008	1367
5	4	3	4443	4051
5	4	4	2625	3018
5	4	5	1528	732
5	4	6	2501	2234
5	4	7	1135	1565
5	4	8	636	667
5	4	9	1421	1547
5	5	0	1332	568
5	5	1	1045	1161
5	5	2	2095	2516
5	5	3	2100	1640
5	5	4	1488	456
5	5	5	3625	3250
5	5	6	1845	891
5	5	7	1535	1136
5	5	8	1235	1235
5	5	9	2079	1023
5	6	0	3901	3567
5	6	1	1187	1106
5	6	2	854	1267
5	6	3	2928	2491
5	6	4	390	1137
5	6	6	537	249
5	6	7	2530	2335
5	6	8	546	315
5	7	0	551	519
5	7	1	721	1152
5	7	2	1284	2352
5	7	3	881	596
5	7	4	2093	2108
5	7	5	1526	1231
5	7	6	740	1074
5	7	7	695	15
5	7	8	597	70
5	8	0	2069	2245
5	8	1	742	1673
5	8	2	721	1459
5	8	4	366	607
5	8	4	1460	1678
5	8	5	700	809
5	8	6	1409	1693
5	9	2	831	838
5	9	3	672	56
5	10	3	740	587
5	10	4	1081	70
5	11	0	642	528
6	0	0	9698	6756
6	0	1	5576	5146
6	0	2	1128	1798
6	0	3	1832	1396
6	0	4	6873	5419
6	0	5	6796	6406
6	0	6	5456	5117
6	0	7	1361	2531
6	0	8	1381	539
6	0	9	303	712
6	0	10	1677	1747
6	1	0	1252	1045
6	1	1	4444	3834
6	1	2	2051	2642
6	1	3	1016	1240
6	1	4	3123	2646
6	1	5	3335	2964
6	1	6	1989	989
6	1	7	2881	3089
6	1	8	2405	2419
6	1	9	1087	1245
6	1	10	821	821
6	2	0	6271	4975
6	2	1	2272	3045
6	2	2	3098	4152
6	2	3	6761	5689
6	2	4	5513	4423
6	2	5	1435	1167
6	2	6	3169	2854
6	2	7	2739	3158
6	2	8	1370	1508
6	2	9	1533	2291
6	2	10	1619	1219
6	3	0	7162	4794
6	3	1	4799	6183
6	3	2	2125	1867
6	3	3	4069	3124
6	3	4	4570	3606
6	3	5	7116	6557
6	3	6	2503	2152
6	3	7	2095	1814
6	3	8	1998	1632
6	3	9	1829	1717
6	3	10	1239	1169
6	4	0	886	1228
6	4	1	1698	1703
6	4	2	3940	3372
6	4	3	2424	2554
6	4	4	5221	4059
6	4	5	2328	1967
6	4	6	3528	3243
6	4	7	2159	2561
6	4	8	919	1028
6	4	9	777	690
6	5	0	1083	1352
6	5	1	980	1933
6	5	2	2159	4468
6	5	3	2079	2074
6	5	4	3175	2395
6	5	5	757	1164
6	5	6	1211	1602
6	5	7	1695	1515
6	5	8	1129	2692
6	6	0	1841	1690
6	6	1	1446	2064
6	6	2	1031	1962
6	6	3	1031	1045
6	6	4	2966	2465
6	6	6	2076	2113
6	6	7	726	751
6	7	1	1932	3982
6	7	3	511	628
6	7	4	2059	3108
6	7	7	1171	514
6	7	8	992	580
6	8	1	838	1301
6	8	3	1651	1583
6	8	4	1016	1102
6	9	2	770	339
6	9	3	747	661
6	9	4	1242	531
6	10	1	611	369
6	10	2	642	745
7	0	2	2520	1778
7	0	3	6332	6252
7	0	4	1136	570
7	0	5	1756	1080
7	0	6	1264	379
7	0	7	2126	1808
7	0	8	3166	3139
7	0	9	1167	957
7	0	10	1325	2355
7	1	0	5828	4997
7	1	1	2181	3477
7	1	2	330	667
7	1	3	2591	3015
7	1	4	6350	5819
7	1	5	4344	3996
7	1	6	4251	4144
7	1	7	1108	1387
7	1	8	641	384
7	1	9	1087	716
7	1	10	1780	1986
7	2	0	4704	3656
7	2	1	1504	2188
7	2	2	1571	1289
7	2	3	1050	1567
7	2	4	3132	2844
7	2	5	3070	3489
7	2	6	1963	1628
7	2	7	1794	2368
7	2	8	684	412
7	2	9	721	609
7	3	0	5735	4463
7	3	1	1723	4240
7	3	2	2605	2715
7	3	3	5365	4577
7	3	4	1917	2372
7	3	5	3113	2670
7	3	6	1010	1807
7	3	7	2121	1790
7	3	8	1460	1526
7	3	9	1139	1717
7	4	0	2848	1600
7	4	1

Leer - Vide - Empty

	1	2		1	2
C(1) -C(2) -C(3)	119.9°	113.6°	C(6) -C(5) -C(7)	113.9°	109.8°
C(2) -C(3) -C(4)	104.5	118.3	C(4) -C(5) -C(7)	114.6	114.4
C(3) -C(4) -C(5)	109	102.5	C(5) -C(6) -C(1)	106.2	102.4
C(4) -C(5) -C(6)	107.4	113.7	C(6) -C(1) -C(11)	112.3	105.1
C(5) -C(6) -C(10)	101.8	111.8	C(6) -C(1) -C(2)	100.6	112.5
C(6) -C(10) -C(9)	118.9	106.3	C(2) -C(1) -C(11)	118.1	116.2
C(10) -C(9) -C(8)	105.7	115.7	C(1) -C(6) -C(10)	103.7	114.4
C(9) -C(8) -C(7)	106.9	110.6	C(9) -C(8) -C(11)	107.9	103
C(8) -C(7) -C(5)	111.9	111.1	C(8) -C(11) -C(1)	112	113.5
C(7) -C(8) -C(11)	109.7	106.6	C(5) -C(4) -C(13)	110.3	115.2
C(3) -C(4) -C(13)	113.5	105.5	C(8) -C(11) -C(14)	113.2	106.7
C(5) -C(6) -C(15)	114.8	114.2	C(8) -C(11) -C(12)	111	110
C(10) -C(6) -C(15)	111.3	102	C(1) -C(11) -C(14)	112.6	108.3
C(1) -C(6) -C(15)	117.4	112.5	C(1) -C(11) -C(12)	108.5	115.6
C(12) -C(11) -C(14)	98.7	101.7			

4.7. Diskussion

Die flache Elektronendichteverteilung in der zweiten Differenzsynthese zeigte, dass eine Verbesserung des Modells durch weitere Differenzsynthesen nicht zu erwarten war. Die parallel durchgeführte Verfeinerung mit Hilfe der kleinsten Fehlerquadratsumme[33)] ergab einen etwas tieferen R-Faktor von 20 %, ohne dass die Atomkoordinaten jedoch entscheidend besser geworden wären. Der Grund für den relativ hohen R-Faktor und die Unmöglichkeit, einen besseren Verfeinerungsstand zu erreichen, dürfte unseres Erachtens bei der relativ kleinen Anzahl gemessener Reflexe und den ausgeprägt anisotropen Temperaturbewegungen der Atome liegen. Eine genügende Anzahl Reflexe dürfte nur eine geplante Tieftemperaturuntersuchung liefern. Die uns zur Verfügung stehende Rechenanlage erlaubt es ausserdem heute noch nicht, Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme für dieses Problem vorzunehmen. Aus diesen Gründen kann eine Diskussion der er-

haltenen Struktur nur vorläufigen Charakter haben. In Tab. 1 sind die Koordinaten aller Atome zusammengefasst, wie sie nach der Auswertung der 2. Differenzsynthese erhalten wurden. Die Koordinaten beziehen sich auf ein Di-Patschulichromsäureester-Molekül, wobei Molekül 2 dem nummerierten Molekül in der dreidimensionalen Fourier (Fig. 1) entspricht. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind aus Tab. 2 und 3 ersichtlich. Die Standardabweichungen für die Bindungslängen betragen etwa 0.1 Å. Eine eingehende Diskussion der Geometrie fällt deshalb dahin. Fig. 3 zeigt die Geometrie des Moleküls bezogen auf ein willkürliches molekulares Achsensystem, Fig. 4 die Packung der Moleküle in der Einheitszelle.

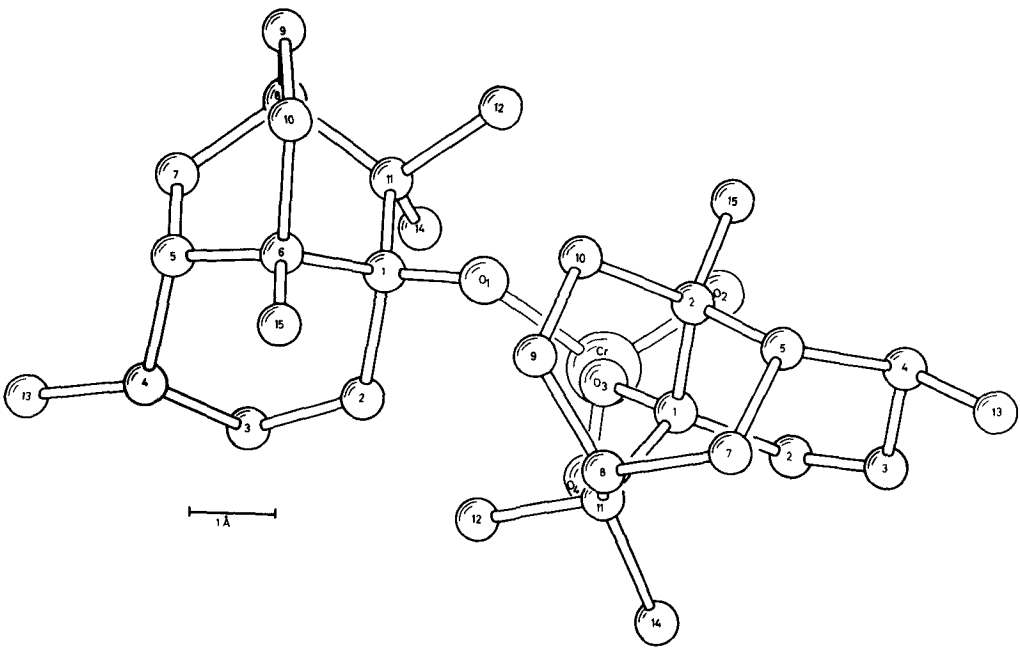


Fig. 3 Molekulare Geometrie bezogen auf ein willkürliches Achsensystem

Der ursprüngliche Zweck dieser Strukturanalyse war die Bestimmung des Cr - O - C - Winkels. Die erhaltenen Werte, 140 und 147°, deuten trotz der grossen Standardabweichungen sehr klar auf eine erhebliche Dehnung der im Bichromatanion

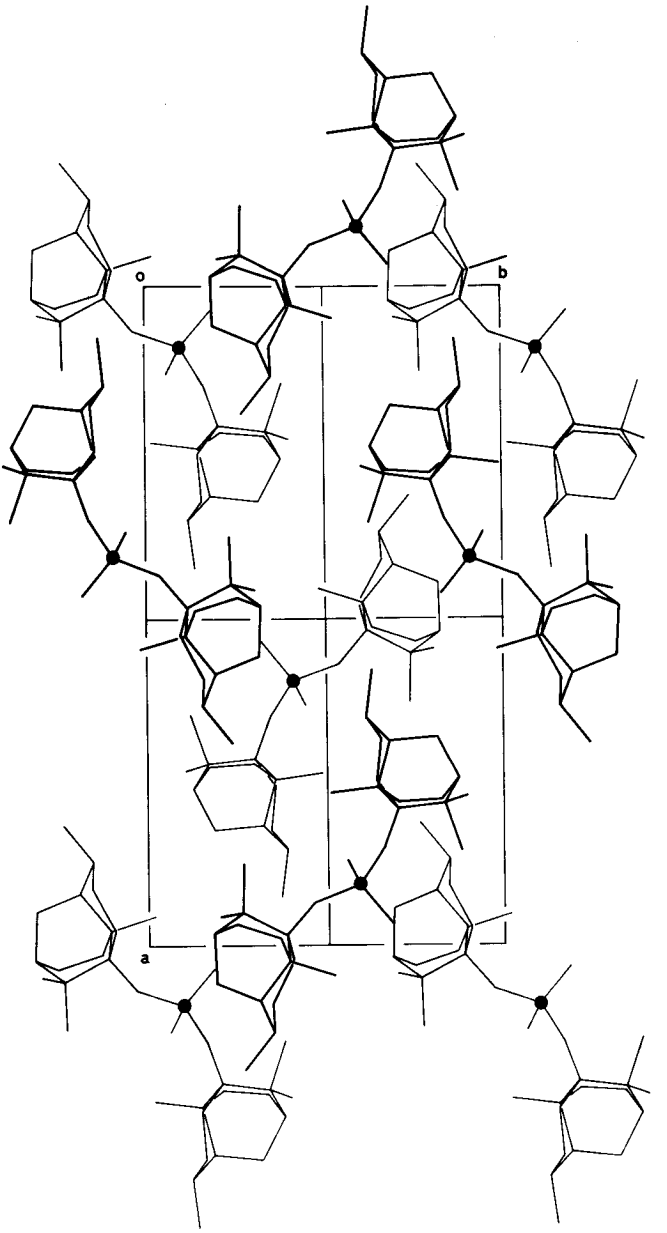


Fig. 4 Packung der Moleküle in der Einheitszelle. Projektion entlang der c-Achse.

beobachteten Winkel (115°) hin. Eine von Grant und Amirthalingam *) ausgeführte Strukturanalyse des Chromsäureesters des Cedrylalkohols ergab zudem Bindungswinkel ähnlicher Grössenordnung (137° und 135°) wie die von uns beobachteten, wobei auch die entsprechenden Bindungslängen gute Uebereinstimmung mit unseren Werten zeigen. (C-O 1.37 Å, Cr-O 1.75 Å, Cr=O 1.61 Å). Die Möglichkeit, dass eine solche Dehnung auf Abstossung zwischen nicht gebundenen Atomen zurückzuführen ist, scheint auf Grund von Betrachtungen an einem Kalottenmodell nicht in Frage zu kommen.

Der Mechanismus der Alkoholoxydation mit Chromsäure ist seit Jahren Gegenstand von Untersuchungen[34)-36)]. In neuerer Zeit konnte nachgewiesen werden, dass Chromsäureester als Zwischenprodukte auftreten[37)]. Allerdings ist noch nicht abgeklärt, ob das zu entfernende Wasserstoffatom als Proton auf ein Molekül des Lösungsmittels übertragen wird oder ob ein postulierter zyklischer Uebergangszustand auftritt. Auf Grund der in dieser Arbeit erhaltenen Resultate über den Cr - O - C - Winkel scheint jedoch ein zyklischer Uebergangszustand unwahrscheinlich, da dann dieser Winkel viel kleiner sein müsste. Unsere Resultate, namentlich die Ausdehnung des Cr - O - C - Winkels sowie die Verkürzung der Cr - O - Bindung von 1.9 Å (im Bichromat-ion) auf 1.74 Å, deuten eher darauf hin, dass im Ester eine Cr - O - Doppelbindung durch Ueberlappung eines leeren 3d-Orbitals des Cr^{+6}-Ions mit den 2p-Orbitalen des Sauerstoffatomes gebildet wird. Eine ähnliche Doppelbindung wurde von Dunitz und Orgel[38)] für das lineare $[Cl_5Ru - O - RuCl_5]^{-4}$ - Anion vorgeschlagen. Die Stärke des Doppelbindungscharakters hängt vom Winkel zwischen Cr- und O-Atom ab. Bei einem Winkel von 110° würde kein 2p-Orbital für die Bildung einer Doppelbindung zur Verfügung stehen, wenn das O-Atom in sp^3-Hybridisierung vorliegt. Bei einem Winkel von 120° und sp^2-Hybridisierung wäre ein 2p-Orbital für eine Doppelbindung vorhanden. Der gefundene Winkel von etwa 140° ist jedoch noch erheblich grösser.

Beim Uebergang vom negativ geladenen Bichromation zum neutralen Ester wird der Winkel am Sauerstoffatom um 25° grösser und eine weitere Ausspreizung des Winkels (mit Zunahme des Doppelbindungscharakters) darf bei der Protonierung der $-CrO_3$ - Gruppe erwartet werden. Diese Protonierung tritt auf, weil die Oxydations-

---

*) Private Mitteilung.

reaktion säurekatalysiert ist. Die zur Erreichung eines linearen Zustandes benötigte Aktivierungsenergie wäre in diesem Fall wahrscheinlich kleiner als diejenige zur Erreichung eines zyklischen Zustandes. Es scheint deshalb durchaus möglich, dass die Oxydation eines primären oder sekundären Alkohols mit Chromsäure durch einen linearen Uebergangszustand abläuft. Weitere chemische Untersuchungen werden nötig sein, um diese Möglichkeit abzuklären.

5. ANHANG

5.1. Programme für die IBM 1620

Strukturfaktorprogramme J.D.Dunitz, M.Dobler

Präparationsprogramm: berechnet alle strukturunabhängigen Grössen. Die gelochten Karten dienen als Eingabe für die Strukturfaktorprogramme.

Format: $h\ k\ l\ F_o\ \sin\theta/\lambda\ f_1^o \cdots f_6^o\ \sin^2\theta/\lambda^2$

In den vorliegenden Analysen verwendete f-Kurven:

C Berghuis, Acta Cryst. 8, 478 (1955)

N Berghuis

O Berghuis

H McWeeny, Acta Cryst. 4, 513 (1951)

Br Thomas, Umeda J.C.Ph. 26, 293 (1957).

Cr Int. Tables Vol. III

Die f-Kurven werden in $\sin\theta/\lambda$-Intervallen von 0.05 gelocht und linear interpoliert.

zentrosymmetrisches Strukturfaktorprogramm: berechnet Strukturfaktoren der Form

$$F(hkl) = 2 \sum_i f_i^o \cdot \exp(-B_i \sin^2\theta/\lambda^2) \cdot \mathrm{TRIG}$$

Für den trigonometrischen Teil TRIG muss für jede Raumgruppe ein Unterprogramm geschrieben werden. Eine gespeicherte Tabelle von $\cos 2\pi x$-Werten von x=0 bis x=0.250 in Schritten von 0.001 erlaubt die Berechnung der $\cos 2\pi x$- und $\sin 2\pi x$-Werte. Die Temperaturfaktoren werden mit Hilfe einer e^{-x} - Tabelle (x=0 bis 4.9 in Schritten von 0.1) berechnet und linear interpoliert.

nichtzentrosymmetrisches Strukturfaktorprogramm: berechnet Strukturfaktoren der Form:

$$A = \sum_i f_i^o \cdot \exp(-B_i \sin^2\theta/\lambda^2)\mathrm{TRIG\ 1}$$

$$B = \sum_i f_i^o \cdot \exp(-B_i \sin^2\theta/\lambda^2)\mathrm{TRIG\ 2}$$

Es können auch anisotrope Temperaturfaktoren der Form $(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2)$ verwendet werden.

Fourierprogramme H. C. Mez, P. Strickler, M. Dobler

Hauptprogramm: rechnet nach der allgemeinen Formel

$$\varrho(xy) = \sum_h \sum_k (A\cos 2\pi hx\cos 2\pi ky - B\sin 2\pi hx\cos 2\pi ky + C\cos 2\pi hx\sin 2\pi ky + D\sin 2\pi hx\sin 2\pi ky)$$

eingerichtet zur Berechnung zweidimensionaler Fouriersynthesen.

Zusatzprogramme: für dreidimensionale Fouriersynthesen. Es wird die erste Summation ausgeführt. Für jede Kombination von h k wird ein Kartensatz gelocht, enthaltend hk und A B C D für jeden zu berechnenden z-Wert. Diese Karten dienen als Eingabe in das Hauptprogramm und müssen für jeden zu berechnenden Schnitt neu eingelesen werden. Bis jetzt existieren Programme für orthorhombische, monokline und trikline Raumgruppen.

Differentialsynthese M. Dobler

nur für die tetragonale Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$.

Kleinste Fehlerquadratsumme H. P. Weber

nur für die Raumgruppe $P2_12_12_1$. Es werden nur die diagonalen Matrixelemente berechnet.

Verarbeitung der Diffractometer-Daten H. P. Weber, M. Dobler

dieses Programm wird im Anhang ausführlich beschrieben.

Molekulare Geometrie (FORTRAN) J. D. Dunitz, M. Dobler

rechnet Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel.

Wasserstoffkoordinaten (FORTRAN) M. Dobler

berechnet die Lagen von Wasserstoffatomen zu einem gegebenen Kohlenstoffgerüst unter Annahme einer C_{2v}-Symmetrie.

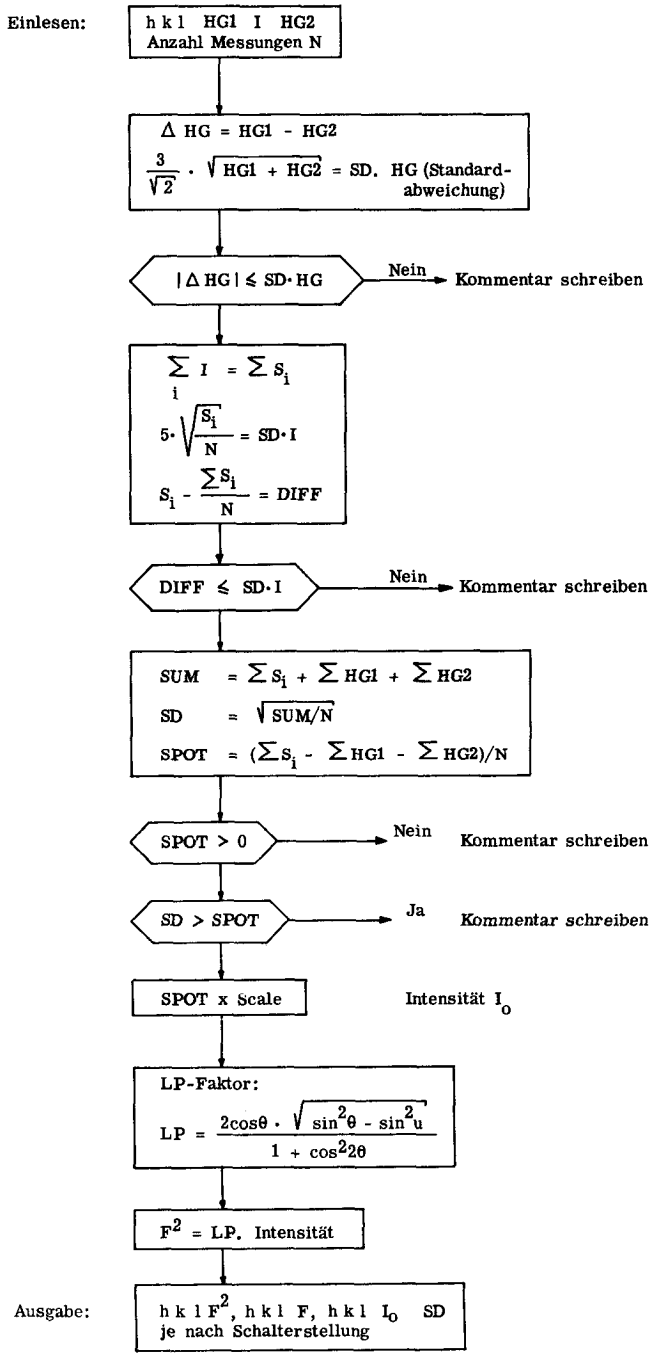
Principal Axis Transformation (FORTRAN) H. C. Mez, J. D. Dunitz

berechnet die Hauptachsen eines Systems von N gleichschweren Punkten und transformiert die Koordinaten von M Punkten auf diese Achsen.

5.2. Das "Linear Diffractometer"

Dieses Instrument wurde von Arndt und Phillips[1), 2)] entwickelt. Im Prinzip handelt es sich um eine für Aequiinklinationstechnik eingerichtete Weissenbergkamera. Die Intensitäten werden wahlweise durch Szintillations- oder Proportionalzähler gemessen. Die Funktion des Gerätes ist in den erwähnten Literaturstellen beschrieben. Die gemessenen Intensitätswerte werden vom Instrument direkt in IBM - Code auf Karten gelocht. Diese Karten enthalten die Indices hkl, den Hintergrund 1 (HG 1), die integrierte Intensität (I) und den Hintergrund 2 (HG 2). Pro Karte können bis drei Messungen eines Reflexes gelocht werden. Ein Programm für die IBM 1620 erlaubt die direkte Auswertung der Datenkarten. Dabei werden verschiedene statistische Tests durchgeführt, Korrekturen für Lorentz- und Polarisationseffekte berechnet und angebracht und diese Daten auf Karten gelocht, die direkt als Eingabe für die Fourier- und Strukturfaktorprogramme verwendet werden können. Das Flussdiagramm zeigt den Ablauf dieses Programms.

Der grosse Vorteil, den dieses Instrument bietet, liegt zweifellos in der Schnelligkeit, mit der Intensitätsmessungen durchgeführt werden können. Zweimaliges Messen jedes Reflexes benötigt etwa 60-70 Sekunden. Bei durchgehendem Betrieb können pro Tag also bis 1500 Reflexe aufgenommen werden. Diese Daten stehen dann auf Lochkarten zur Verfügung und die Verarbeitung auf der Rechenmaschine erfordert wenig Zeit. Das Instrument arbeitet zudem vollautomatisch und ausser zeitweiligen Kontrollgängen und der Einstellung neuer Netzebenen braucht es keine Beaufsichtigung. Im praktischen Betrieb konnten die gesamten Intensitätsmessungen der zwei beschriebenen Strukturen (jeweils etwa 2000 Reflexe) mit Orientierung der Kristalle und allen


Einlesen:
h k l HG1 I HG2
Anzahl Messungen N
Δ HG = HG1 - HG2
3/√2 · √(HG1 + HG2) = SD. HG (Standard-abweichung)
|ΔHG| ≤ SD·HG
Nein
Kommentar schreiben
Σ_i I = Σ S_i
5·√(S_i/N) = SD·I
S_i - ΣS_i/N = DIFF
DIFF ≤ SD·I
Nein
Kommentar schreiben
SUM = ΣS_i + ΣHG1 + ΣHG2
SD = √(SUM/N)
SPOT = (ΣS_i - ΣHG1 - ΣHG2)/N
SPOT > 0
Nein
Kommentar schreiben
SD > SPOT
Ja
Kommentar schreiben
SPOT x Scale
Intensität I_o
LP-Faktor:
LP = 2cosθ · √(sin²θ - sin²u) / (1 + cos²2θ)
F² = LP. Intensität
Ausgabe:
h k l F², h k l F, h k l I_o SD
je nach Schalterstellung

Einstellungen und Nachmessungen in je 4 bis 5 Tagen durchgeführt werden. Die Genauigkeit der Messungen ist etwa gleich wie sie bei sorgfältiger Auswertung von Filmen erhalten wird. Für eine der beschriebenen Strukturaufklärungen wurden photographisch ermittelte Daten und solche des Diffractometers verwendet. Mit Hilfe des Diffractometers wurden 80 % mehr Reflexe erhalten und die Verfeinerung führte zu einem vernünftigeren Molekül-Modell (siehe Abschnitt 3). Eine Verbesserung der Genauigkeit der Intensitätswerte durch mehrmaliges Durchmessen ist gegeben.

Verschiedene Verbesserungen und Zusätze sind geplant; so soll eine Einrichtung zur Verwendung bei tiefen Temperaturen konstruiert werden, und der Einbau von verschiedenen Filtersystemen ("balanced filters") für die Röntgenstrahlung soll helfen, den Einfluss der weissen Strahlung auszuschalten.

6. ZUSAMMENFASSUNG

1. 3-Azabicyclo-(3.3.1)-nonan-HBr kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ (a = b = 14.006 Å, c = 9.425 Å). Die Struktur wurde aus dreidimensionalen Fouriersynthesen bestimmt und mittels Differenz- und Differentialsynthesen verfeinert. Die Verbindung besitzt Sessel-Sessel - Konformation mit mittleren Bindungswinkeln von 112°. Der Abstand zwischen den beiden Atomen in 3-Stellung beträgt 3.0 Å. pK-Messungen waren geeignet, zu zeigen, dass die 2-Aza- und die 9-Aza - Verbindung ebenso wie die 3-Aza - Verbindung - auch in Lösung - Sessel-Sessel - Konformation besitzen.

2. Die Strukturanalyse des Di-Patschuli-chromsäureesters (orthorhombisch, a = 20.65, b = 11.45, c = 11.92 Å, Raumgruppe $P2_12_12_1$) ergab eine neue Strukturformel für den Patschulialkohol. Der Cr-O-C - Winkel beträgt etwa 135 - 145°. Die Cr-O - Bindungslängen von 1.74 Å deuten einen Doppelbindungscharakter an. Die erhaltenen Resultate würden mit einem linearen Uebergangszustand bei der Chromsäureoxydation im Einklang stehen.

7. LITERATURVERZEICHNIS

1) U. W. Arndt & D. C. Phillips, Acta Cryst. 14, 807 (1961).
2) U. W. Arndt & D. C. Phillips, Brit. J. Appl. Phys. 10, 116 (1959).
3) W. Cochran & H. Lipson, The Determination of Crystal Structures, Vol. III. (1953).
4) A. L. Patterson, Z. Krist. 90, 517 (1935).
5) Y. C. Leung, R. E. Marsh & V. Schomaker, Acta Cryst. 10, 650 (1957).
6) M. Buerger, Crystal Structure Analysis, 600 (1960).
7) A. D. Booth, Trans. Faraday Soc. 42, 444 (1946).
8) S. F. Birch, T. V. Cullum, R. A. Dean & R. L. Denyer, Nature 170, 629 (1952).
9) S. J. Angyal & J. A. Mills, Rev. Pure Appl. Chem. (Australia) 2, 185 (1952).
10) W. Schneider & H. Götz, Natw. 47, 61 (1960).
11) S. Rossi & C. Valvo, Farmaco 12, 1008 (1957).
12) P. de la Mare, W. Klyne, D. Millen, J. Pritchard & D. Watson, J. Chem. Soc. 1813 (1956).
13) N. J. Leonard, J. Am. Chem. Soc. 80, 371 (1958).
14) H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc. 80, 6412 (1958).
15) R. F. Bryan & J. D. Dunitz, Helv. 43, 1 (1960).
16) J. D. Dunitz & H. M. M. Shearer, Helv. 43, 18 (1960).
17) E. Huber & J. D. Dunitz, Helv. 43, 760 (1960).
18) E. Huber & J. D. Dunitz, Helv. 44, 2027 (1961).
19) J. D. Dunitz & K. Venkatesan, Helv. 44, 2033 (1961).
20) J. D. Dunitz & V. Prelog, Angew. Chem. 72, 896 (1960).
21) H. P. Weber, unveröffentlichte Arbeit.
22) H. C. Mez, Diss. ETH, Nr. 3243, 45 (1961).
23) A. J. C. Wilson, Nature 150, 152 (1942).
24) E. W. Hughes & W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc. 68, 1970 (1946).
25) M. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, 14 (1956).
26) R. B. Turner, J. Am. Chem. Soc. 74, 2118 (1952).
27) D. H. R. Barton, J. Chem. Soc. 340 (1948).

28) Tables of Interatomic Distances (1958).

29) G. Büchi, R. Erickson & N. Wakabayashi, J. Am. Chem. Soc. 83, 927 (1961).

30) G. Büchi & W. McLeod, J. Am. Chem. Soc. 84, 3205 (1962).

31) G. Büchi, priv. Mitteilung.

32) J. Donohue, J. Am. Chem. Soc. 72, 2315 (1950).

33) H. P. Weber, Diss. ETH, 1963.

34) F. Holloway, M. Cohen & F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. 73, 65 (1951).

35) U. Kläning, Acta chem. scand. 11, 1313 (1957).

36) J. Roček & J. Krupička, Chemistry Ind. 1668 (1957).

37) J. Roček, F. H. Westheimer & A. Eschenmoser, L. Moldoványi & J. Schreiber, Helv. 45, 2554 (1962).

38) J. D. Dunitz & L. Orgel, J. Chem. Soc. 2594 (1953).

LEBENSLAUF

Geboren am 6. Februar 1937 in Zürich. 1945 - 1953 Besuch der Primar- und Sekundarschule in Zürich. Anschliessend Beginn einer Lehre als Radioelektriker. Anfang 1955 bis Herbst 1956 Besuch des Instituts Minerva in Zürich. Herbst 1956 Aufnahmeprüfung an der Eidgenössische Technische Hochschule und Immatrikulation an der Abteilung für Chemie. Herbst 1960 Abschluss mit dem Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seither am Organisch-Chemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule (Prof. Dr. V. Prelog), seit 1961 als Assistent, tätig. Die vorliegende Arbeit entstand unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. D. Dunitz.