

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

PAOLO GANIS, CARLO PEDONE, PIERO ANDREA TEMUSSI

**Sulla struttura cristallina di una nuova forma del  
prodotto di condensazione ciclica del succinato di  
metile (Dimetil-2,5-diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-  
dicarbossilato: D.D.C.D.(II))**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.1-2, p. 68-79.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1963\\_8\\_35\\_1-2\\_68\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_1-2_68_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Chimica generale.** — *Sulla struttura cristallina di una nuova forma del prodotto di condensazione ciclica del succinato di metile (Dimetil-2,5-diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-dicarbossilato: D.D.C.D.(II))* (\*). Nota (\*\*) di PAOLO GANIS, CARLO PEDONE e PIERO ANDREA TEMUSSI, presentata dal Socio G. NATTA.

In una Nota pubblicata sui « Rend. Acc. Naz. Lincei » nel 1957 [1] venivano riportati i dati preliminari sulla struttura cristallina del D.D.C.D. preparato secondo Ebert [2] e cristallizzato da alcol metilico.

Il D.D.C.D. può essere cristallizzato in due forme cristalline diverse: una forma I, di cui è stato riferito in [1], ottenibile per cristallizzazione da alcol metilico, acido acetico,  $CS_2$ , e una forma II ottenibile per cristallizzazione da acetato di etile, acetone e etere etilico.

Abbiamo intrapreso pertanto da una parte un raffinamento strutturale della forma I e dall'altra uno studio strutturale completo della forma II. Abbiamo a che fare infatti con un caso accuratamente trattabile di dimorfismo, che presenta la possibilità di assegnare per due vie indipendenti i parametri conformazionali molecolari del composto.

Con l'analisi strutturale delle due forme cristalline del D.D.C.D. ci proponiamo di chiarire le varie controversie relative al tipo di struttura molecolare del composto, assai dibattuto da vari Autori [3] sulla base di sole evidenze chimiche.

Il presente lavoro rientra in un programma del Centro Nazionale di Chimica Macromolecolare per lo studio strutturale di prodotti di condensazione ciclici, oligomeri e molecole modello a basso peso molecolare [4].

#### PARTE SPERIMENTALE E CELLA ELEMENTARE.

Cristalli di D.D.C.D. ottenuti da acetato di etile, di forma tozza, con abito di prismi irregolari, ridotti a dimensioni *optimum* sono stati spettrati ai raggi X con i consueti metodi Weissenberg parallelamente a tre assi cristallografici mediante radiazione  $K\alpha$  del rame.

L'ottenimento delle tre proiezioni Weissenberg ha reso assai più agevole l'assegnamento delle costanti della cella elementare. Questa è risultata triclina con costanti reticolari:

$$a = 8,45 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 6,90 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 4,97 \pm 0,03 \text{ \AA} ;$$

$$\alpha = 118^\circ \pm 1^\circ \quad ; \quad \beta = 94^\circ \pm 1^\circ \quad ; \quad \gamma = 94^\circ \pm 1^\circ .$$

(\*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Napoli, e Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole, del C.N.R., Sezione VII.

(\*\*) Pervenuta all'Accademia il 30 luglio 1963.

In essa è contenuta una unità di formula  $C_{10}H_{12}O_6$  (così si ottiene infatti una densità roentgenografica di  $1,52 \text{ g/cm}^3$  in ottimo accordo con quella sperimentale). Il numero di atomi indipendenti è 28 se il gruppo spaziale è  $P 1$ ; ed è 14 se il gruppo spaziale è  $P \bar{1}$ ; in tal caso l'unità strutturale indipendente ha formula  $C_5H_6O_3$  e la molecola contiene un centro di simmetria. Preliminarmente sono stati presi in considerazione entrambi i gruppi spaziali.

Un attento esame degli spettri Weissenberg lungo  $b$  e lungo  $a$  rivelano alcune utili informazioni preliminari relative al tipo di modello molecolare.

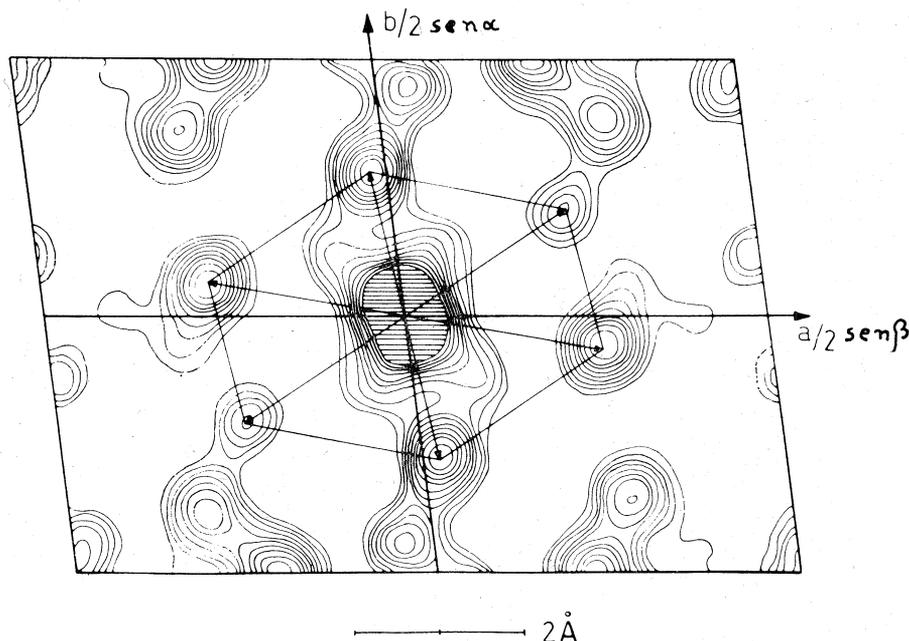


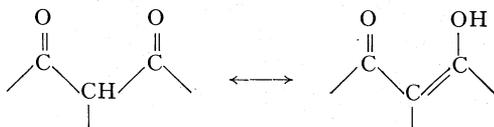
Fig. 1. - Proiezione Patterson dei vettori interatomici lungo  $c$ .

Dal primo è chiaramente visibile una distribuzione di intensità nel reticolo reciproco (per alti angoli di diffrazione) estremamente somigliante ad una sezione  $(X, Y)$  della trasformata molecolare di sistemi aromatici ad anelli [5]. Ciò indica che lungo tale direzione la molecola deve apparire approssimativamente planare (il piano corrispondente essendo presso a poco perpendicolare a  $b$ ); dalla seconda si rileva, a conferma di ciò, che i riflessi corrispondenti ai piani reticolari  $0\bar{k}l$  con  $k = 2l$  (circa ortogonali a  $b$ ) sono molto intensi.

Sulla base di queste osservazioni è stato possibile ipotizzare tentativamente, anche per questa seconda forma del D.D.C.D., una conformazione in prima istanza planare e centrosimmetrica accessibile solo ad una struttura di tipo enolico.

Facciamo notare che l'attribuzione di una struttura enolica al D.D.C.D. è ragionevolmente attendibile se si tiene conto dell'elevata reattività degli

atomi di idrogeno di un gruppo  $\text{CH}_2$  o  $\text{CH}$ , adiacente a due gruppi molto polari, che tende a favorire lo spostamento dell'equilibrio cheto-enolico



verso la forma enolica [6].

Per corroborare tale affermazione è stata tuttavia eseguita nella direzione parallela all'asse  $c$  una proiezione Patterson (fig. 1) dei vettori interatomici.

Essendo l'asse  $c$  relativamente corto ( $4,97 \text{ \AA}$ ), la proiezione Patterson presenta una risoluzione sufficiente per l'attribuzione di coordinate atomiche preliminari dalle corrispondenti coordinate dei massimi.

Come si osserva nella fig. 1 intorno all'origine sono presenti 6 vettori interatomici assai ben risolti di modulo compreso tra  $1,9-2,4 \text{ \AA}$ .

Tali massimi sono interpretabili come vettori tra atomi in posizione meta tra loro.

Dai pesi relativi dei massimi Patterson è stato inoltre possibile individuare l'orientamento e la forma approssimativa della molecola tra tutti i possibili soddisfacenti alle stesse posizioni dei massimi.

Con le coordinate preliminari dedotte dalla Patterson, è stato ottenuto un accordo tra intensità calcolate e osservate, nell'ipotesi che il gruppo spaziale fosse  $P\bar{1}$ , del 30% circa, che ci è parso promettente a questo stadio della ricerca.

#### RAFFINAMENTO DELLA PROIEZIONE (001).

S'è proceduto al raffinamento della struttura con i consueti metodi Fourier. Dopo alcuni cicli successivi di raffinamento [7] il fattore di disaccordo  $R$  per i riflessi  $h k 0$  scendeva rapidamente ad un valore del 14,0% senza includere nel calcolo dei fattori di struttura il contributo degli atomi di idrogeno. A questo stadio di raffinamento l'uso di sintesi Fourier  $\rho_o - \rho_c$  ci ha lasciato intravedere l'approssimata posizione degli atomi di idrogeno. I massimi più rilevanti di questa, dell'ordine di  $1-2 e/\text{\AA}^2$  di densità elettronica, si avevano infatti in corrispondenza di posizioni ragionevolmente attendibili per gli atomi di idrogeno.

Non essendo tuttavia parsa possibile una accurata determinazione delle coordinate dei sei atomi di idrogeno per questa via, abbiamo ritenuto preferibile assegnarle in prima istanza da soli vincoli stereochimici (distanza  $\text{C}-\text{H} = 1,10 \text{ \AA}$  e angoli  $\widehat{\text{CCH}}$  e  $\widehat{\text{HCH}}$  tetraedrici) [9].

Per l'atomo  $\text{H}_6$  fig. 2 le coordinate sono state dedotte assumendo, come è stato determinato più rigorosamente nella forma I dello stesso composto [10], una distanza  $\text{O}_1-\text{H}_6$  di  $1,08 \text{ \AA}$  ed un angolo  $\text{C}_3\widehat{\text{O}}_1\text{H}_6$  di  $109^\circ$  a formare ponte

di chelazione con  $O_2$ . Gli atomi di idrogeno legati a  $C_5$  (fig. 2) sono stati messi nella conformazione « staggered » rispetto al legame  $C_4-O_3$ .

Il fattore di disaccordo scendeva così al 12,5 % e la Fourier differenza successiva indicava un notevole appiattimento in corrispondenza alla localizzazione dei sei atomi di idrogeno. Abbiamo usato un fattore termico isotropo  $B = 2,5 \text{ \AA}^2$ .

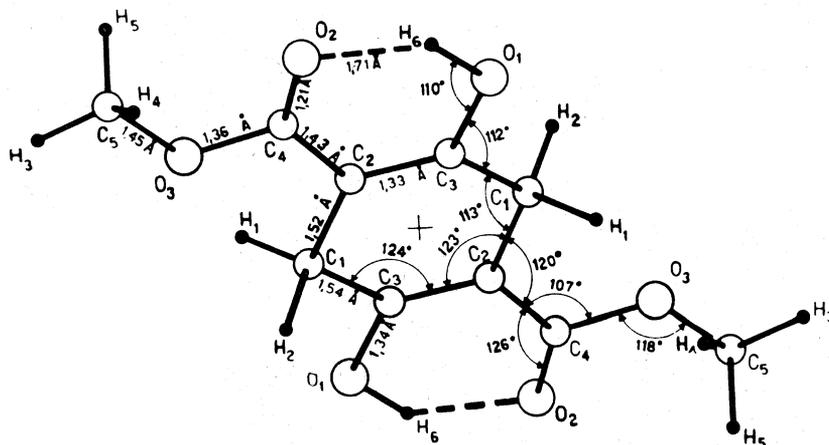


Fig. 2. - Modello molecolare del dimetil-2,5-diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-dicarbossilato con indicati i valori degli angoli di valenza e delle distanze di legame.

#### PROIEZIONE (010).

Non abbiamo ritenuto necessario dedurre preliminari coordinate  $z$  da una proiezione Patterson lungo (010), essendo esse ricavabili, con molto buona approssimazione, per via geometrica sulla base delle assegnate coordinate  $x, y$ , assumendo ragionevoli valori per le distanze interatomiche [9]. Anche considerazioni di impacchettamento e la presenza di riflessi  $h0l$  molto intensi ci hanno aiutato nell'assegnamento delle coordinate  $z$  preliminari. L'accordo iniziale è stato del 40% ed è sceso rapidamente al 17,8% senza atomi di idrogeno ed al 16,1% includendo questi ultimi. Abbiamo utilizzato ancora un fattore termico isotropo  $B = 2,5 \text{ \AA}^2$ .

#### DESCRIZIONE DELLA STRUTTURA MOLECOLARE.

Le coordinate finali riportate in Tabella I portano a definire i parametri conformazionali che caratterizzano la molecola, elencati in Tabella II e riportati in fig. 2.

Con il metodo proposto da Luzzati [11] da un'analisi dell'andamento di  $R$  in funzione di  $\sin \theta$  si può valutare che gli scarti sulle coordinate  $x$  e  $y$  siano dell'ordine di  $\pm 0,02 \text{ \AA}$ , e di  $\pm 0,03 \text{ \AA}$  sulle coordinate  $z$ . Le distanze di legame e gli angoli di valenza si possono pertanto ritenere assegnati rispettivamente a meno del 3% e del 2% circa [12].

TABELLA I.

*Coordinate atomiche usate nel calcolo dei fattori di struttura riportato in Tabella III.*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C <sub>1</sub> .....	— .177	— .056	— .048
C <sub>2</sub> .....	— .091	.116	.250
C <sub>3</sub> .....	.067	.157	.288
C <sub>4</sub> .....	— .178	.241	.501
C <sub>5</sub> .....	— .437	.302	.692
O <sub>1</sub> .....	.150	.315	.557
O <sub>2</sub> .....	— .129	.376	.765
O <sub>3</sub> .....	— .337	.186	.437
H <sub>1</sub> .....	.271	— .007	.129
H <sub>2</sub> .....	.230	.199	.012
H <sub>3</sub> .....	— .556	.240	.579
H <sub>4</sub> .....	— .404	.283	.865
H <sub>5</sub> .....	— .417	.479	.728
H <sub>6</sub> .....	.071	.397	.729

TABELLA II.

*Parametri conformazionali relativi al modello molecolare del dimetil-2,5-diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-dicarbossilato.*

$\widehat{C_1C_2C_3}$	123°	C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1,52 Å
$\widehat{C_1C_3C_2}$	124°	C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	1,33 Å
$\widehat{C_2C_1C_3}$	113°	C <sub>1</sub> —C <sub>3</sub>	1,54 Å
$\widehat{C_1C_2C_4}$	120°	C <sub>2</sub> —C <sub>4</sub>	1,43 Å
$\widehat{C_1C_3O_1}$	112°	C <sub>4</sub> —O <sub>3</sub>	1,36 Å
$\widehat{C_2C_4O_2}$	126°	C <sub>4</sub> —O <sub>2</sub>	1,21 Å
$\widehat{C_2C_4O_3}$	107°	C <sub>5</sub> —O <sub>3</sub>	1,45 Å
$\widehat{C_4O_3C_5}$	118°	C <sub>3</sub> —O <sub>1</sub>	1,34 Å
$\widehat{C_3O_1H_6}$	110° (assunto)	O <sub>1</sub> —H <sub>6</sub>	1,08 Å (assunto)
		O <sub>2</sub> —H <sub>6</sub>	1,71 Å (assunto)

TABELLA III.

*Confronto tra fattori di struttura calcolati e osservati per le zone di riflessi  $h k 0$  e  $h 0 l$ .*

$h k l$	F <sub>oss</sub>	F <sub>calc</sub>	$h k l$	F <sub>oss</sub>	F <sub>calc</sub>	$h k l$	F <sub>oss</sub>	F <sub>calc</sub>
1 0 0	26,7	27,7	10 1 0	4,4	3,9	$\bar{3}$ 3 0	23,9	— 25,0
2 0 0	6,4	— 5,4	$\bar{10}$ 1 0	2,3	— 1,4	4 3 0	2,9	2,3
3 0 0	23,3	— 23,8	0 2 0	25,6	— 26,4	$\bar{4}$ 3 0	10,9	— 10,3
4 0 0	26,9	— 27,6	1 2 0	3,1	4,0	5 3 0	5,5	3,6
5 0 0	5,7	— 4,3	$\bar{1}$ 2 0	1,8	2,5	$\bar{5}$ 3 0	3,8	4,6
6 0 0	7,9	6,5	2 2 0	7,2	— 5,8	6 3 0	2,4	— 2,5
7 0 0	2,3	3,0	$\bar{2}$ 2 0	8,7	8,0	$\bar{6}$ 3 0	7,6	8,3
8 0 0	5,6	— 5,2	3 2 0	3,0	— 2,3	7 3 0	3,0	2,6
9 0 0	0,7	0,2	$\bar{3}$ 2 0	8,4	7,5	$\bar{7}$ 3 0	17,7	18,6
10 0 0	2,4	— 2,2	4 2 0	13,5	12,4	8 3 0	1,5	1,4
0 1 0	9,2	9,3	$\bar{4}$ 2 0	0,6	— 0,1	$\bar{8}$ 3 0	4,1	4,1
1 1 0	20,1	21,5	5 2 0	6,3	— 5,7	9 3 0	0,8	1,5
$\bar{1}$ 1 0	10,1	— 10,4	$\bar{5}$ 2 0	6,5	5,7	$\bar{9}$ 3 0	3,0	— 3,3
2 1 0	18,5	— 19,0	6 2 0	3,0	— 2,3	$\bar{10}$ 3 0	3,1	— 3,5
$\bar{2}$ 1 0	13,0	11,1	$\bar{6}$ 2 0	5,2	— 5,2	0 4 0	7,3	— 6,2
3 1 0	15,6	14,6	7 2 0	0,8	— 0,8	1 4 0	17,8	— 18,1
$\bar{3}$ 1 0	0,4	1,3	$\bar{7}$ 2 0	1,9	— 2,4	$\bar{1}$ 4 0	1,8	0,8
4 1 0	5,0	3,8	8 2 0	0,7	0,2	2 4 0	8,3	— 7,0
$\bar{4}$ 1 0	2,9	3,5	$\bar{8}$ 2 0	6,4	5,4	$\bar{2}$ 4 0	2,2	— 0,8
5 1 0	4,5	— 4,0	9 2 0	0,6	— 0,8	3 4 0	3,1	3,6
$\bar{5}$ 1 0	4,1	4,2	$\bar{9}$ 2 0	1,6	— 1,1	$\bar{3}$ 4 0	5,2	— 4,7
6 1 0	1,6	— 3,2	10 2 0	2,6	2,2	4 4 0	9,0	6,6
$\bar{6}$ 1 0	3,2	3,4	$\bar{10}$ 2 0	2,7	3,2	$\bar{4}$ 4 0	3,0	4,0
7 1 0	6,8	— 6,4	0 3 0	3,0	3,7	5 4 0	16,9	17,1
$\bar{7}$ 1 0	9,2	— 8,6	1 3 0	1,3	— 0,8	$\bar{5}$ 4 0	5,0	— 5,1
8 1 0	9,1	— 8,9	$\bar{1}$ 3 0	5,3	6,1	6 4 0	4,8	3,2
$\bar{8}$ 1 0	0,8	— 0,3	2 3 0	6,0	5,5	$\bar{6}$ 4 0	4,7	4,2
9 1 0	3,4	— 2,7	$\bar{2}$ 3 0	10,4	— 9,7	7 4 0	3,3	— 2,5
$\bar{9}$ 1 0	0,7	— 0,1	3 3 0	12,5	— 12,0	$\bar{7}$ 4 0	5,0	5,5

Segue: TABELLA III.

$hkl$	F <sub>oss</sub>	F <sub>calc</sub>	$hkl$	F <sub>oss</sub>	F <sub>calc</sub>	$hkl$	F <sub>oss</sub>	F <sub>calc</sub>
840	3,7	— 3,3	$\bar{5}60$	1,4	2,6	$\bar{8}01$	5,8	4,6
$\bar{8}40$	0,9	— 1,2	660	0,3	— 1,1	901	1,1	— 1,4
$\bar{9}40$	0,6	0,6	$\bar{6}60$	0,6	0,6	$\bar{9}01$	1,4	— 0,3
050	0,8	— 0,9	$\bar{7}60$	0,6	— 0,3	1001	2,0	1,5
150	1,9	— 1,9	070	0,6	— 0,2	$\bar{1}001$	3,1	4,2
$\bar{1}50$	0,8	1,1	170	3,8	— 3,7	002	0,4	— 0,7
250	1,6	— 1,9	$\bar{1}70$	4,2	3,0	102	16,2	— 18,5
$\bar{2}50$	3,8	— 4,5	270	5,1	— 5,0	$\bar{1}02$	6,4	6,6
350	3,9	4,2	$\bar{2}70$	9,3	11,3	202	17,9	— 20,5
$\bar{3}50$	5,4	5,5	370	0,7	— 0,4	$\bar{2}02$	14,8	— 15,4
450	0,8	— 0,2	$\bar{3}70$	3,5	3,1	302	1,9	— 0,2
$\bar{4}50$	0,8	—	$\bar{4}70$	0,6	— 0,8	$\bar{3}02$	6,6	— 4,7
550	1,5	0,9	$\bar{5}70$	1,5	— 2,6	402	2,2	1,6
$\bar{5}50$	3,7	— 4,3	$\bar{6}70$	1,5	— 3,7	$\bar{4}02$	3,0	1,2
650	4,2	4,2	001	24,9	— 28,3	502	18,6	17,8
$\bar{6}50$	0,8	0,9	101	5,8	— 6,0	$\bar{5}02$	1,4	— 1,5
750	1,6	— 1,0	$\bar{1}01$	9,5	8,8	602	14,2	13,5
$\bar{7}50$	3,3	— 3,7	201	3,6	— 1,6	$\bar{6}02$	17,3	14,2
$\bar{8}50$	0,6	— 0,2	$\bar{2}01$	8,8	7,6	702	0,6	— 1,7
$\bar{9}50$	1,2	1,4	301	8,6	— 8,9	$\bar{7}02$	3,5	2,7
060	2,7	2,8	$\bar{3}01$	12,2	9,7	802	2,8	— 2,2
160	1,6	1,4	401	13,0	16,4	$\bar{8}02$	2,3	— 1,3
$\bar{1}60$	2,0	— 3,0	$\bar{4}01$	2,4	2,6	902	4,6	— 4,4
260	2,4	3,0	501	2,3	— 2,2	$\bar{9}02$	0,5	— 1,2
$\bar{2}60$	1,6	— 0,6	$\bar{5}01$	9,5	6,2	$\bar{1}002$	0,4	— 0,8
360	1,9	2,2	601	4,8	— 3,5	003	1,1	— 2,1
$\bar{3}60$	3,9	3,4	$\bar{6}01$	11,8	— 10,2	103	6,8	6,0
460	0,8	0,5	701	0,6	— 1,1	$\bar{1}03$	11,2	— 11,4
$\bar{4}60$	1,7	— 3,5	$\bar{7}01$	0,8	— 0,8	203	7,2	5,5
560	5,5	— 5,5	801	0,6	— 0,9	$\bar{2}03$	6,2	5,6

Segue: TABELLA III.

$hkl$	F <sub>oss</sub>	F <sub>calc</sub>	$hkl$	F <sub>oss</sub>	F <sub>calc</sub>	$hkl$	F <sub>oss</sub>	F <sub>calc</sub>
3 0 3	6,1	6,5	0 0 4	9,2	9,7	$\bar{7}$ 0 4	3,6	4,1
$\bar{3}$ 0 3	3,7	— 3,8	1 0 4	0,6	— 1,1	$\bar{8}$ 0 4	0,3	— 0,7
4 0 3	3,8	3,9	$\bar{1}$ 0 4	13,3	14,0	0 0 5	1,3	— 2,1
$\bar{4}$ 0 3	0,8	2,6	2 0 4	1,7	— 0,4	1 0 5	0,5	0,9
5 0 3	5,6	— 4,0	$\bar{2}$ 0 4	0,6	0,1	$\bar{1}$ 0 5	1,8	1,2
$\bar{5}$ 0 3	8,5	6,0	3 0 4	7,2	— 7,5	2 0 5	2,5	— 3,0
6 0 3	7,3	— 7,4	$\bar{3}$ 0 4	1,9	— 1,6	$\bar{2}$ 0 5	0,4	0,4
$\bar{6}$ 0 3	1,8	— 1,6	4 0 4	2,8	— 2,6	3 0 5	1,9	1,9
7 0 3	0,5	0,6	$\bar{4}$ 0 4	6,1	— 6,0	$\bar{3}$ 0 5	1,2	— 0,1
$\bar{7}$ 0 3	1,7	— 2,4	5 0 4	0,4	0,2	4 0 5	1,2	0,8
8 0 3	1,1	— 1,1	$\bar{5}$ 0 4	3,9	— 3,5	$\bar{4}$ 0 5	5,4	— 2,8
$\bar{8}$ 0 3	3,0	— 3,3	6 0 4	0,4	—	$\bar{5}$ 0 5	2,0	— 0,8
$\bar{9}$ 0 3	4,0	— 3,2	$\bar{6}$ 0 4	0,5	—	$\bar{6}$ 0 5	0,3	2,0

A questo livello di risoluzione strutturale è possibile affermare con sicurezza che:

1° gli atomi di carbonio dell'anello esatomico giacciono in un piano (lo scarto delle distanze degli atomi dal piano medio essendo di  $\pm 0,03 \text{ \AA}$ ) e la struttura è di tipo enolico (le distanze  $C_1C_2$  e  $C_1C_3$  sono di  $1,52 \pm 0,04 \text{ \AA}$  e  $1,54 \pm 0,04 \text{ \AA}$  rispettivamente e la distanza  $C_2-C_3$  è di  $1,33 \pm 0,04 \text{ \AA}$ );

2° la distorsione degli angoli di valenza  $C_2\widehat{C}_3O_1$  e  $C_2\widehat{C}_4O_2$  è spiegabile a causa di una repulsione di Van der Waals tra  $O_1$  e  $O_2$  nonostante che si stabilisca ponte di H tra loro; un'analogia distorsione è presente nell'acido salicilico [13];

3° anche gli atomi  $O_2O_3$  e  $C_5$  sono coplanari all'anello esatomico. Tutti gli altri parametri conformazionali sono ragionevolmente contenuti entro i valori trovati per analoghe strutture [14] e costituiscono un'ulteriore conferma della bontà della struttura.

In Tabella III sono riportati gli accordi tra fattori di struttura calcolati e osservati per le due zone ( $h k 0$ ) e ( $h 0 l$ ). In fig. 3 e fig. 4 sono riportate le rispettive proiezioni Fourier della densità elettronica. Il più alto fattore di disaccordo per la classe di riflessi  $h 0 l$  è presumibilmente dovuto a più scendenti valutazioni delle intensità, data la difficoltà sperimentale nell'ottenimento di cristalli opportunamente sagomati lungo  $b$ .

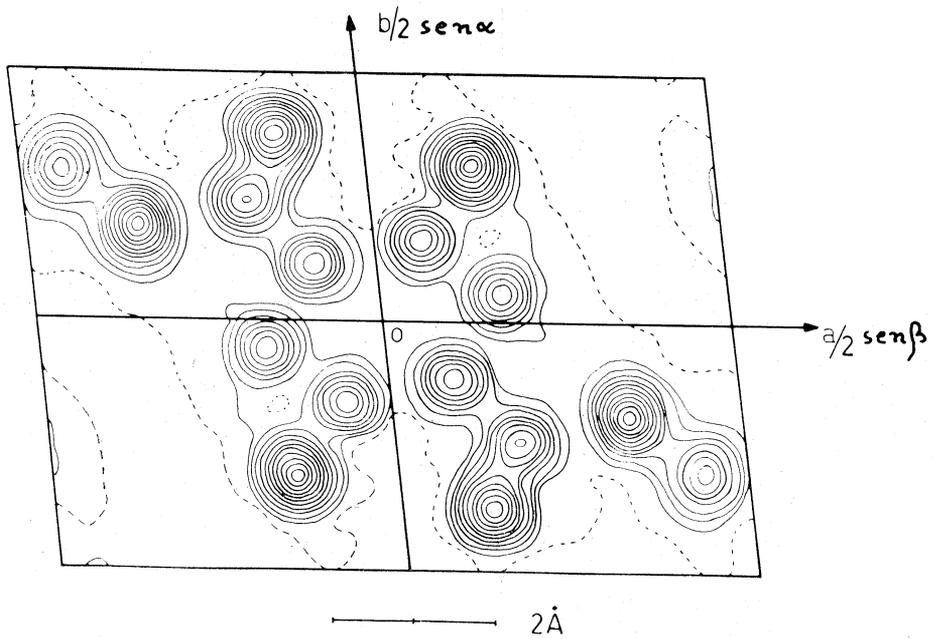


Fig. 3. - Proiezione Fourier della densità elettronica lungo  $c$ .  
Le curve di livello sono tracciate di  $1 e/\text{Å}^2$  in  $1 e/\text{Å}^2$  (il livello di  $1 e/\text{Å}^2$  è tratteggiato).

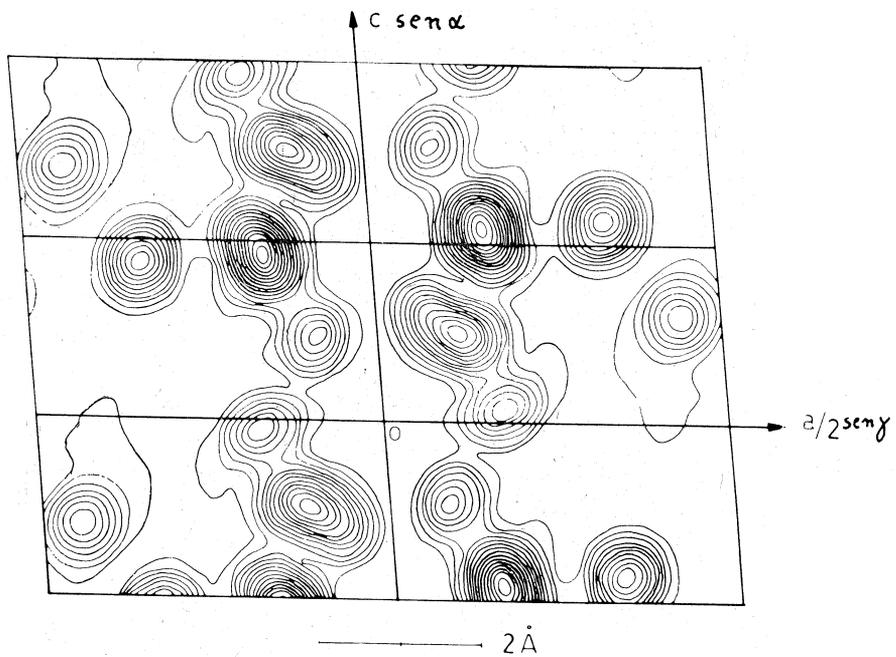


Fig. 4. - Proiezione Fourier della densità elettronica lungo  $b$ ; i contorni sono successivamente di  $2, 3, 4 \dots$  etc.  $e/\text{Å}^2$ .



di molecole adiacenti risultano tutte superiori a  $2,70 \text{ \AA}$  e le distanze di contatto  $C \cdots H$  risultano tutte superiori a  $3,20 \text{ \AA}$ .

Questo dimostra che per un appropriato orientamento relativo degli atomi di idrogeno, atomi di carbonio di tipo paraffinico possono accostarsi a distanze anche inferiori a  $4,0 \text{ \AA}$ , valore che è circa doppio del raggio medio di Van der Waals di un gruppo metilico [16].

Le distanze di contatto tra molecole sovrapposte (fig. 5) nella direzione  $c$ , risultano tutte superiori a  $3,6 \text{ \AA}$  se di tipo  $C \cdots O$  e superiori a  $3,5 \text{ \AA}$  se di tipo  $C \cdots C$ .

Si rileva che le molecole si. possono considerare allineate lungo filari coincidenti con l'asse  $-\vec{a} + \vec{b} + 2\vec{c}$  con distanze tra centri molecolari di  $13,30 \pm 0,10 \text{ \AA}$ .

### CONCLUSIONI.

L'indagine strutturale eseguita, condotta in parallelo allo stesso composto della forma cristallina I, costituisce una conferma dei parametri conformazionali relativi alla struttura molecolare. Tali parametri vengono qui trovati pressoché coincidenti con quelli che riporteremo in un lavoro successivo per la forma I [10].

La conformazione dell'anello cicloesadienico viene in questo lavoro caratterizzata per la prima volta: pur essendo attendibile ma non prevedibile a priori l'anello esaatomico è risultato planare.

La formazione di un ponte chelante di H tra l'ossigeno ossidrilico e l'ossigeno più negativo del gruppo carbossilato viene a formare un sistema a tre cicli, planare, stabilizzato da un effetto che interessa il raggruppamento  $-\text{CO}-\text{C}=\text{COH}-$ , di cui due forme di risonanza sono [17]:



Tale fatto favorisce ulteriormente la formazione del ponte a idrogeno [16]. Un caso analogo è quello descritto da Cochran per l'acido salicilico [13].

A fenomeni di risonanza è imputabile la relativa cortezza del legame  $C_2-C_4$  risultata di  $1,43 \pm 0,04 \text{ \AA}$ .

I parametri conformazionali che caratterizzano il gruppo carbossilico sono concordi con quanto trovato per simili sostanze da vari Autori [14].

Ringraziamo il prof. Paolo Corradini per averci vivamente incoraggiati con utili consigli e discussioni nell'elaborazione del presente lavoro.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. CORRADINI, « Acc. Naz. Lincei », 22, 615 (1957).
- [2] H. EBERT, « Annalen », 229, 52 (Beilstein 10-894); H. LIBERMANN, « Annalen », 404, 287 (Beilstein 10-894).
- [3] A. HANTSCH, « Ber. Dtsch. Chem. Ges. », 46, 773 (1915); D. MIGLIACCI, « Gazz. Chim. It. », 57, 917 (1927); H. HOLTSCHEMIDT, « Makrom. Chem. », 13, 148 (1954).
- [4] Programma generale del Centro Nazionale di Chimica Macromolecolare del C.N.R. di prossima pubblicazione su la « Ricerca Scientifica ».
- [5] G. KNOTT, « Proc. Roy. Soc. », 52, 229 (1940).
- [6] R. Q. BREWSTER, W. E. MCEWEN, *Organic Chemistry*, Prentice-Hall-Inc. N.J., p. 402, (1961).
- [7] W. COCHRAN, *Nature*, 161, 765 (1948).
- [8] A. D. BOOTH, *Nature*, 161.
- [9] G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, J. Wiley S., p. 696, (1955).
- [10] P. GANIS, C. PEDONE, P. A. TEMUSSI, « Acc. Naz. Lincei » (in corso di stampa).
- [11] V. LUZZATI, « Acta Cryst. », 5, 802 (1952).
- [12] D. W. J. CRUICKSHANK, A. P. ROBERTSON, « Acta Cryst. », 6, 698 (1953).
- [13] W. COCHRAN, « Acta Cryst. », 4, 376 (1951).
- [14] S. C. NYBURG, *X Ray Analysis of Organic Structures*, Acad. Press., N.Y., p. 184, (1961).
- [15] G. C. PIMENTEL, A. L. MCCLELLAN, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman, Co., London (1960).
- [16] L. PAULING, *The Nature of Chemical Bond*, Cornell Univ. Press. N.Y., p. 257, (1960).
- [17] G. E. K. BRANCH and M. CALVIN, *The Theory of Organic Chemistry*, Prentice Hall N.Y., p. 402, (1949).