
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PAOLO GANIS, CARLO PEDONE, PIERO ANDREA TEMUSSI

**Raffinamento della struttura cristallina del prodotto
di condensazione ciclica del succinato di metile
(dimetil-2,5-diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-
dicarbossilato: D.D.C.D.(I))**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.3-4, p.
175–186.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_3-4_175_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. — *Raffinamento della struttura cristallina del prodotto di condensazione ciclica del succinato di metile (dimetil-2,5-diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-dicarbossilato: D.D.C.D.(I))* (*). Nota (**) di PAOLO GANIS, CARLO PEDONE e PIERO ANDREA TEMUSSI, presentata dal Socio G. NATTA.

I dati preliminari sulla struttura cristallina della forma I del dimetil-2,5-diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-dicarbossilato sono comparsi in una Nota presentata all'Acc. Naz. Lincei nel 1957 [1].

In quella sede si era rilevato il notevole interesse per una determinazione strutturale di un siffatto composto ed erano state ampiamente argomentate, già con sufficiente grado di sicurezza, alcune interessanti particolarità delle molecole quali la planarità dell'anello cicloesadienico e la chelazione interna alla molecola tra gruppo ossidrilico e l'ossigeno più negativo del gruppo carbossilico.

Dato l'interesse presentato da una determinazione precisa della conformazione dell'anello cicloesadienico (di cui non ci risultano esistere dati nella letteratura), e dei parametri strutturali relativi al sistema chelante, abbiamo raffinato con il presente lavoro la struttura di tale composto per confrontare i risultati di tale indagine strutturale con quelli forniti dallo studio della forma II dello stesso composto [2] ed illustrare il tipo di dimorfismo in giuoco.

Il dimetil-2,5-diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-dicarbossilato, ottenuto da metanolo, cristallizza in un reticolo di assi:

$$a = 12,80 \pm 0,10 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 9,85 \pm 0,10 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 3,95 \pm 0,05 \text{ \AA} ;$$

$$\alpha = 90^\circ \quad ; \quad \beta = 90^\circ \quad ; \quad \gamma = 90^\circ .$$

Data la assenza sistematica di tutti i riflessi $h0l$ con $h = 2n + 1$ e dei riflessi OKO con $K = 2n + 1$, ed essendo le intensità dei riflessi $h0l$ diverse da quelle dei riflessi $\bar{h}0l$, s'è concluso che la cella elementare, pseudo-rombica, è dotata di simmetria monoclinica ed appartiene al gruppo spaziale $P2_1/a$ (b asse unico), in cui si trovano due molecole sistemate in quattro posizioni generali.

La molecola risulta pertanto dotata necessariamente di centro di simmetria.

Da una proiezione Patterson dei vettori interatomici lungo l'asse di allungamento c , sono state dedotte preliminari coordinate atomiche che hanno consentito una univoca attribuzione al modello molecolare di una struttura

(*) 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.

enolica, confortata da un accordo tra intensità osservate e calcolate, sulla base di dette coordinate, già del 30%.

Dai segni deducibili dal modello proposto e assegnati ai fattori di struttura, veniva eseguita una preliminare proiezione Fourier in ottimo accordo con la struttura molecolare ipotizzata.

Sulla scorta di questi risultati è stato ripreso lo studio della struttura che mostrava prestarsi in maniera favorevole per un affinamento accurato delle coordinate atomiche ed alla locazione degli atomi di H.

PROIEZIONE (001).

Dopo alcuni cicli di affinamento mediante l'uso di sintesi Fourier e di Fourier differenza $\rho_o - \rho_c$ [3] il fattore di disaccordo R scendeva da circa il 30% al 17,1% su tutti i riflessi $h k o$ senza includere nel calcolo dei fattori di struttura il contributo degli atomi di idrogeno.

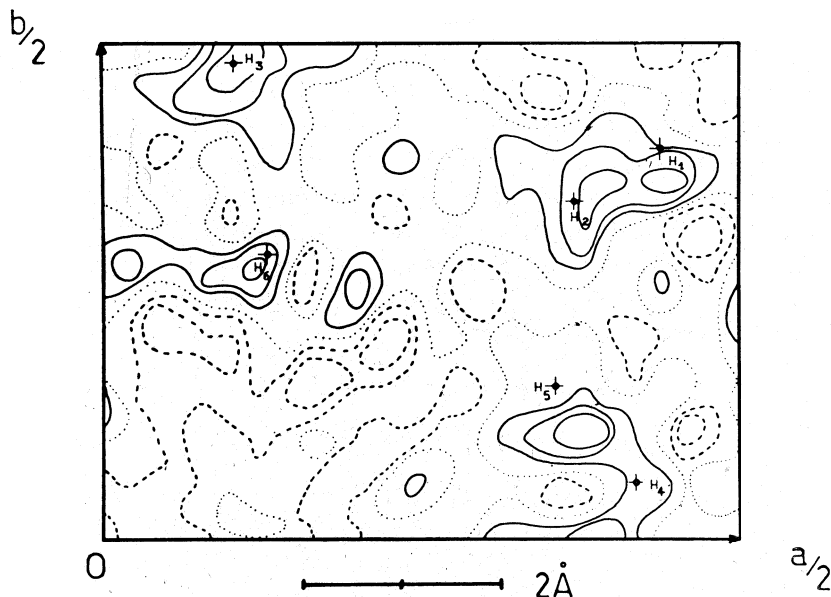


Fig. 1. - Fourier differenza $\rho_o - \rho_c$ su (001) (ρ_c è calcolato senza il contributo degli atomi di idrogeno).

I contorni sono tracciati di 0,25 in 0,25 $e/\text{\AA}^2$; il tratto continuo si riferisce a livelli di densità elettronica positiva, quello tratteggiato a livelli di densità elettronica negativa.

Una Fourier differenza $\rho_o - \rho_c$ eseguita a questo livello di affinamento indicava tuttavia la presenza di massimi di densità elettronica positiva di circa 1 $e/\text{\AA}^2$ presso a poco in corrispondenza alle posizioni attese per gli atomi di idrogeno (fig. 1).

Estremamente interessante è stata soprattutto la possibilità di individuare in maniera chiara la posizione dell'atomo di idrogeno che forma il ponte

chelante (H_6); mentre le coordinate degli altri atomi di idrogeno potevano, anche se approssimativamente, essere assegnate sulla base di semplici vincoli stereochimici (distanze C—H di 1,08 Å e angoli C— $\widehat{C}$ —H e O— $\widehat{C}$ —H tetraedrici), le coordinate di H_6 (fig. 5) potevano essere del tutto arbitrarie, esistendo pochi dati strutturali in letteratura relativi a ponti di H del tipo presente nel composto in esame.

Non è parso invece altrettanto chiaro se gli atomi di idrogeno legati a C_5 fossero in posizione fissa o potessero ruotare liberamente attorno al legame $O_2—C_5$. Tuttavia, dato che la distanza tra gli atomi di carbonio di due gruppi

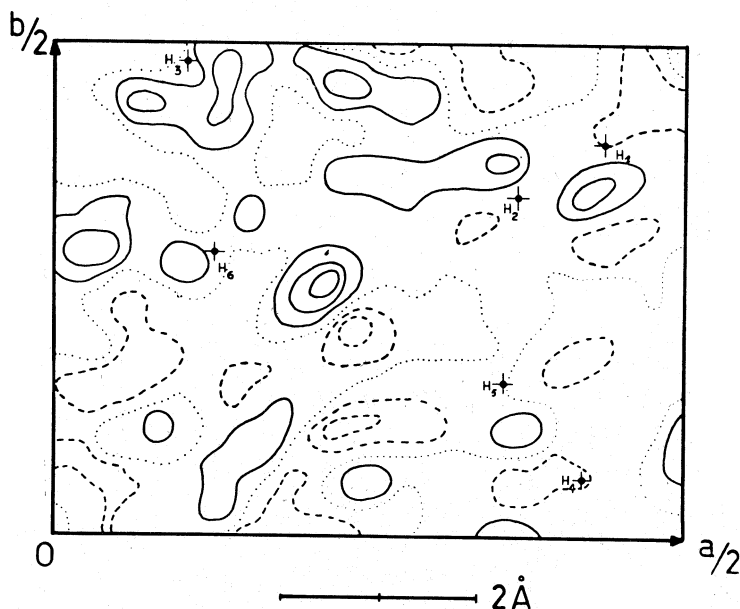


Fig. 2. — Fourier differenza $\rho_0 - \rho_c$ su (001) (ρ_c è calcolato comprendendo il contributo degli atomi di idrogeno).

I contorni sono tracciati di 0,25 in 0,25 $e/\text{\AA}^2$.

metilici di molecole diverse è dell'ordine di 3,6 Å, l'ipotesi di una rotazione libera del gruppo metilico ci è parsa poco probabile.

Nei calcoli, noi abbiamo assunto una disposizione degli atomi di idrogeno tale da minimizzare le interazioni di contatto tra atomi di idrogeno di molecole diverse.

Tale disposizione si discosta di circa 25° dalla corrispondente conformazione *staggered*. Le distanze di van der Waals idrogeno-idrogeno risultano in tal caso tutte superiori a 2,45 Å.

Il fattore R scendeva, introducendo nel calcolo anche gli atomi di idrogeno con le coordinate dedotte dalla Fourier differenza, da 17,1% a 14,0%, mentre la successiva Fourier $\rho_0 - \rho_c$ indicava un quasi totale appiattimento specialmente in corrispondenza delle posizioni assunte per gli atomi di H (fig. 2). Il fattore termico isotropo usato è $B = 3,00 \text{ \AA}^2$.

PROIEZIONE (010).

Preliminari coordinate z sono state dedotte a partire dalle accurate coordinate x, y , precedentemente determinate, assumendo ragionevoli dimensioni per le distanze di legame [9]. È stata di valido aiuto anche la constatazione della presenza, in tale proiezione, di riflessioni particolarmente intense quali la 201 e la 402 che chiaramente indicavano che la molecola, vista quasi di piatto in tale proiezione, stava orientata all'incirca parallelamente al vettore $\vec{a} - 2\vec{c}$. Un primo calcolo per le riflessioni $h\ 0\ l$ conduceva ad un fattore di accordo R tra intensità calcolate e osservate di 35 % disceso dopo alcuni raffinamenti a 16,3 % senza gli atomi di idrogeno e al 14,8 % comprendendo questi ultimi. È stato usato anche in questo caso un fattore termico isotropo $B = 3,00 \text{ \AA}^2$.

In Tabella I sono riportate le coordinate atomiche ed in Tabella II l'accordo tra fattori di struttura calcolati e osservati per le due zone $h\ k\ 0$ e $h\ 0\ l$.

TABELLA I.

Coordinate atomiche usate nel calcolo dei fattori di struttura riportati in Tabella II.

	x	y	z
C ₁	.0301	.1294	— .9870
C ₂	.0754	— .0974	.8292
C ₃	.1007	.0430	.8930
C ₄	.2023	.0948	.7753
C ₅	.3650	.0471	.5380
O ₁	.0534	.2584	— .8800
O ₂	.2627	— .0030	.6620
O ₃	.2322	.2100	.8450
H ₁	.0601	— .1040	.5696
H ₂	.1289	— .1568	.9399
H ₃	.3955	— .0203	.3482
H ₄	.4189	.0571	.7468
H ₅	.3574	.1535	.4684
H ₆	.1289	.2860	— .9855

TABELLA II.

Confronto tra fattori di struttura calcolati e osservati per le classi di riflessi h k o e h o l.

<i>h k l</i>	F _{oss}	F _{calc}	<i>h k l</i>	F _{oss}	F _{calc}	<i>h k l</i>	F _{oss}	F _{calc}
2 0 0	13,5	— 11,9	5 2 0	1,8	— 0,9	1 4 0	8,0	— 3,8
4 0 0	23,2	23,3	6 2 0	6,1	— 5,1	2 4 0	22,2	— 21,8
6 0 0	47,1	— 45,4	7 2 0	2,2	— 2,2	3 4 0	19,5	— 20,8
8 0 0	6,2	5,3	8 2 0	14,9	14,4	4 4 0	12,8	12,1
10 0 0	10,5	— 11,1	9 2 0	9,4	— 8,6	5 4 0	19,4	20,8
12 0 0	2,9	— 3,7	10 2 0	8,5	9,0	6 4 0	20,9	— 20,5
14 0 0	1,6	— 0,1	11 2 0	10,9	— 11,7	7 4 0	1,5	— 0,9
16 0 0	0,9	—	12 2 0	4,5	4,0	8 4 0	11,7	11,0
1 1 0	31,3	32,2	13 2 0	1,6	— 0,8	9 4 0	1,8	3,3
2 1 0	23,7	— 22,4	14 2 0	1,5	—	10 4 0	9,9	— 11,7
3 1 0	15,1	14,9	15 2 0	1,2	— 0,2	11 4 0	6,8	— 7,1
4 1 0	8,3	— 6,8	16 2 0	3,6	— 0,2	12 4 0	1,7	1,7
5 1 0	3,7	— 1,2	1 3 0	19,1	— 19,3	13 4 0	1,6	2,9
6 1 0	38,3	— 37,1	2 3 0	22,6	22,6	14 4 0	1,4	— 2,0
7 1 0	19,0	— 16,4	3 3 0	9,9	6,9	15 4 0	1,1	1,2
8 1 0	1,5	1,8	4 3 0	21,8	23,7	1 5 0	21,7	— 20,7
9 1 0	1,6	— 1,3	5 3 0	19,5	— 19,2	2 5 0	13,2	— 9,2
10 1 0	11,1	— 11,1	6 3 0	7,3	6,2	3 5 0	2,1	0,4
11 1 0	11,7	11,3	7 3 0	7,6	7,6	4 5 0	11,1	— 8,6
12 1 0	1,8	2,6	8 3 0	1,6	3,2	5 5 0	3,3	— 1,2
13 1 0	4,5	— 4,4	9 3 0	8,2	— 8,8	6 5 0	5,9	— 7,1
14 1 0	1,6	—	10 3 0	1,8	— 2,0	7 5 0	10,7	9,4
15 1 0	1,3	— 0,6	11 3 0	11,8	11,9	8 5 0	10,0	10,3
16 1 0	4,6	4,5	12 3 0	13,7	— 15,6	9 5 0	3,9	2,8
0 2 0	23,4	20,6	13 3 0	4,2	— 5,0	10 5 0	4,6	4,4
1 2 0	36,4	— 36,9	14 3 0	1,4	— 1,0	11 5 0	1,7	— 0,4
2 2 0	24,3	— 22,6	15 3 0	2,4	2,5	12 5 0	1,6	1,2
3 2 0	18,1	16,1	16 3 0	0,7	— 1,1	13 5 0	1,4	0,5
4 2 0	22,4	— 22,0	0 4 0	25,0	26,5	14 5 0	1,2	0,4

Segue: TABELLA II.

hkl	F _{oss}	F _{calc}	hkl	F _{oss}	F _{calc}	hkl	F _{oss}	F _{calc}
15 5 0	0,8	— 2,7	1 8 0	2,5	3,9	71 0 0	1,4	1,0
0 6 0	15,9	— 12,9	2 8 0	5,2	4,3	81 0 0	1,3	— 0,5
1 6 0	17,7	— 16,1	3 8 0	19,4	— 22,0	91 0 0	1,1	— 2,2
2 6 0	16,3	— 15,2	4 8 0	11,0	12,5	10 1 0	0,8	1,0
3 6 0	4,6	— 0,2	5 8 0	1,8	1,0	11 1 0	1,5	1,3
4 6 0	10,1	9,8	6 8 0	1,8	— 2,9	21 1 0	1,5	1,2
5 6 0	1,7	2,7	7 8 0	1,8	— 1,7	31 1 0	1,5	— 2,8
6 6 0	1,7	1,8	8 8 0	4,6	— 4,2	41 1 0	3,8	5,6
7 6 0	17,8	17,1	9 8 0	1,6	— 0,6	51 1 0	1,2	— 1,2
8 6 0	15,0	14,9	10 8 0	5,0	— 5,7	61 1 0	1,2	0,2
9 6 0	1,8	0,2	11 8 0	1,3	1,5	71 1 0	1,0	— 0,6
10 6 0	3,4	— 2,7	12 8 0	1,0	— 0,4	81 1 0	0,8	2,1
11 6 0	3,8	3,3	1 9 0	1,8	0,8	01 2 0	1,1	— 0,6
12 6 0	2,5	3,4	2 9 0	5,2	— 3,8	11 2 0	1,2	1,2
13 6 0	1,2	— 0,1	3 9 0	1,8	— 3,7	21 2 0	1,1	— 0,4
14 6 0	4,4	— 3,9	4 9 0	12,6	— 13,8	31 2 0	2,8	2,8
1 7 0	4,8	3,7	5 9 0	4,0	2,5	41 2 0	1,0	2,7
2 7 0	3,7	4,0	6 9 0	2,8	— 3,7	51 2 0	0,8	0,9
3 7 0	12,0	11,2	7 9 0	1,6	0,5			
4 7 0	3,8	— 3,6	8 9 0	1,6	— 3,9	0 0 1	42,2	44,4
5 7 0	3,7	— 4,0	9 9 0	3,2	— 0,3	2 0 1	51,5	53,7
6 7 0	9,2	6,2	10 9 0	2,0	2,2	$\bar{2}$ 0 1	21,0	16,3
7 7 0	11,3	12,1	11 9 0	1,0	— 1,3	4 0 1	2,0	2,5
8 7 0	6,8	8,5	01 0 0	1,7	1,4	$\bar{4}$ 0 1	29,2	26,2
9 7 0	8,5	— 9,4	11 0 0	1,7	— 1,1	6 0 1	11,6	— 11,5
10 7 0	4,8	3,9	21 0 0	10,4	— 12,7	$\bar{6}$ 0 1	18,2	— 13,3
11 7 0	1,5	0,3	31 0 0	1,7	0,4	8 0 1	31,7	— 30,3
12 7 0	1,4	— 2,0	41 0 0	8,0	9,2	$\bar{8}$ 0 1	1,6	4,1
13 7 0	5,6	— 5,6	51 0 0	1,6	— 0,8	10 0 1	1,7	— 0,6
0 8 0	11,4	8,7	61 0 0	1,5	— 5,2	$\bar{10}$ 0 1	8,2	3,9

Segue: TABELLA II.

hkl	F_{oss}	F_{calc}	hkl	F_{oss}	F_{calc}	hkl	F_{oss}	F_{calc}
12 0 1	1,8	2,8	10 0 2	3,1	2,9	10 0 3	6,9	— 1,7
$\bar{1}2$ 0 1	7,2	— 5,7	$\bar{1}0$ 0 2	11,7	— 11,1	$\bar{1}0$ 0 3	1,6	0,4
14 0 1	3,9	— 1,6	12 0 2	6,0	— 6,7	12 0 3	2,4	3,4
$\bar{1}4$ 0 1	6,8	— 5,7	$\bar{1}2$ 0 2	1,6	— 1,3	$\bar{1}2$ 0 3	3,4	— 2,1
16 0 1	0,8	0,2	14 0 2	3,5	5,3	0 0 4	5,9	— 6,5
$\bar{1}6$ 0 1	9,5	— 6,4	$\bar{1}4$ 0 2	12,9	— 9,7	2 0 4	2,9	— 0,4
0 0 2	1,3	— 3,7	0 0 3	12,0	— 13,6	$\bar{2}$ 0 4	2,4	2,4
2 0 2	40,3	— 39,3	2 0 3	4,2	— 2,1	4 0 4	1,7	— 1,8
$\bar{2}$ 0 2	13,3	9,8	$\bar{2}$ 0 3	3,0	4,1	$\bar{4}$ 0 4	1,7	— 2,2
4 0 2	29,2	— 30,0	4 0 3	9,7	8,8	6 0 4	1,5	1,3
$\bar{4}$ 0 2	2,4	0,5	$\bar{4}$ 0 3	7,7	7,4	$\bar{6}$ 0 4	17,8	18,3
6 0 2	6,8	9,8	6 0 3	7,7	— 1,8	8 0 4	2,3	3,7
$\bar{6}$ 0 2	15,1	15,9	$\bar{6}$ 0 3	14,3	13,8	$\bar{8}$ 0 4	2,6	— 4,0
8 0 2	16,7	— 14,2	8 0 3	1,7	0,3	0 0 5	0,9	— 0,6
$\bar{8}$ 0 2	25,1	25,9	$\bar{8}$ 0 3	13,2	9,7			

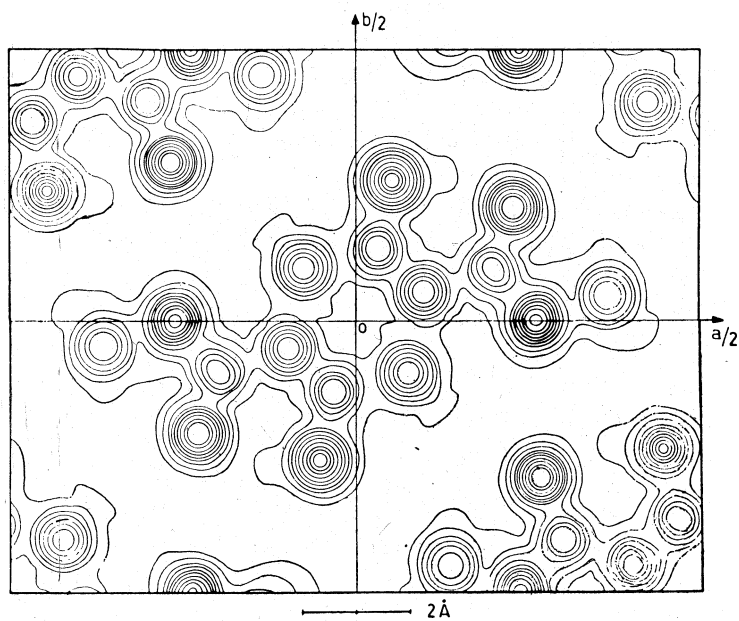


Fig. 3. — Proiezione Fourier della densità elettronica su (001).

I contorni corrispondono a 1, 2, 3 etc..., $e/\text{\AA}^2$.

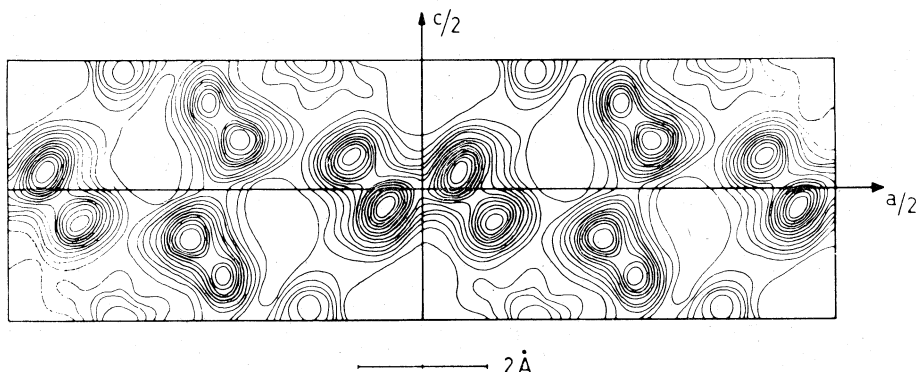


Fig. 4. – Proiezione Fourier della densità elettronica su (010).
I contorni sono tracciati di un elettrone in un elettrone per $\text{\AA}^2$ a partire da $2e/\text{\AA}^2$.

In figg. 3 e 4 sono rappresentate le rispettive proiezioni Fourier della densità elettronica lungo 001 e lungo 010. Nella prima sono chiaramente visibili gli slargamenti dei massimi in corrispondenza alle posizioni degli atomi di H, coerentemente con le assegnate locazioni.

I calcoli sono stati eseguiti con un Calcolatore IBM 1620.

DESCRIZIONE DEL MODELLO MOLECOLARE.

L'errore nella precisazione delle coordinate atomiche può essere ritenuto inferiore a $\pm 0,02 \text{ \AA}$ circa [5] (eccetto che per gli atomi di H). I valori delle distanze interatomiche e degli angoli di valenza riportati in Tabella III ed in fig. 5 sono valutati così con scarti del 3 % e 2 % circa, rispettivamente [6].

TABELLA III.

Parametri conformazionali della molecola del Dimetil-2,-5diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-dicarbossilato della forma I.

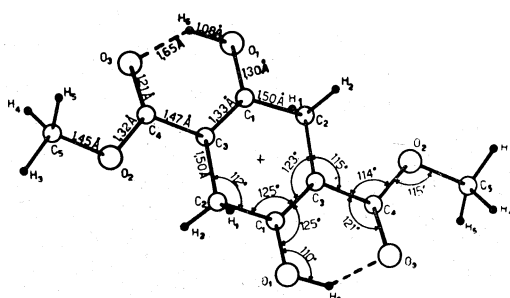
$\widehat{C_1C_2C_3}$	112°	C_1-C_2	1,50 Å
$\widehat{C_2C_3C_1}$	123°	C_1-C_3	1,33 Å
$\widehat{C_3C_1C_2}$	125°	C_2-C_3	1,50 Å
$\widehat{C_3C_1O_1}$	125°	C_3-C_4	1,47 Å
$\widehat{C_2C_3C_4}$	115°	C_4-O_3	1,21 Å
$\widehat{C_3C_4O_2}$	114°	C_4-O_2	1,32 Å
$\widehat{C_3C_4O_3}$	121°	C_5-O_2	1,45 Å
$\widehat{C_4O_2C_5}$	115°	C_1-O_1	1,30 Å
$\widehat{C_1O_1H_6}$	110°	O_1-H_6	1,08 Å (assunta)
		O_3-H_6	1,65 Å (assunta)

a) l'anello cicloesadienico è planare;

c) c'è legame di chelazione a ponte di idrogeno tra O_1 e O_3 e non tra molecole diverse e quindi la chelazione è totale;

d) anche gli atomi C_5 , O_2 e O_3 giacciono nello stesso piano dell'anello esaatomico.

Il particolare relativo al tipo di legame a ponte di idrogeno stabilito tra O_1 e O_3 , distanziati di 2,6 Å, attraverso l'atomo di H legato a O_1 a una distanza di 1,08 Å e con un angolo di valenza $C_1\widehat{O}_1H_6$ di 110°, viene qui per la prima volta caratterizzato con una buona precisione per composti di questo



Vi sono indicate le distanze di legame e gli angoli di valenza trovati.

Anche gli angoli di valenza $\widehat{C_3C_1O_1} = 125^\circ \pm 3^\circ$ e $\widehat{C_3C_4O_3} = 121^\circ \pm 3^\circ$ si trovano pressoché analoghi a quelli corrispondenti trovati nella molecola dell'acido salicilico.

Tutti i parametri riportati sono in accordo con i valori comunemente accettati per analoghe distanze di legame interatomiche e angoli di valenza [8, 9].

IMPACCHETTAMENTO.

Tali distanze sono in buon accordo con i valori corrispondenti alle distanze di van der Waals trovate in altri composti e lo spazio risulta riempito in modo perfettamente omogeneo.

Un particolare interessante può essere rilevato dal modello di impacchettamento trovato se confrontato con quello riportato in un nostro precedente lavoro [2] sulla forma II dello stesso composto e mostrato in fig. 7.

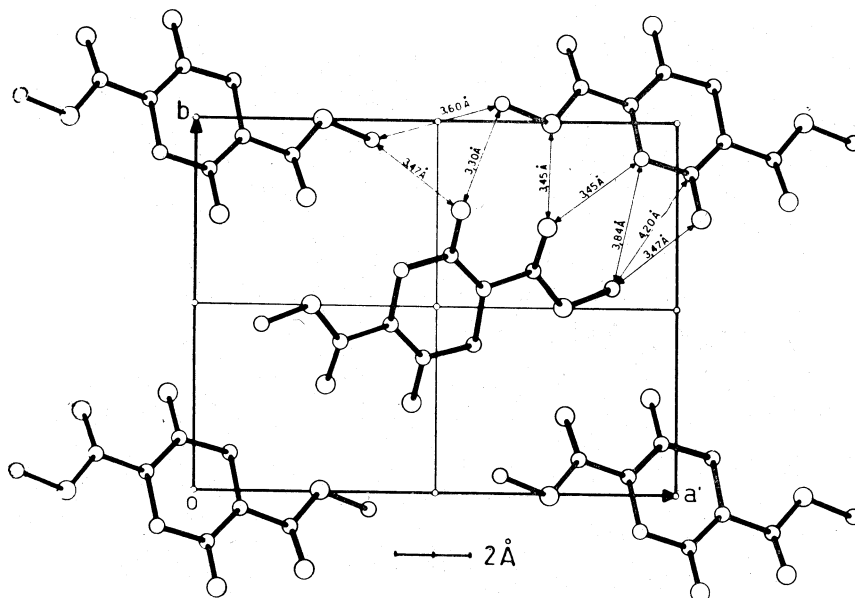


Fig. 6. – Modello di impacchettamento sul piano a - b .

Vi sono indicate le più rilevanti distanze di contatto tra gli atomi dell'unità strutturale indipendente e gli atomi delle molecole adiacenti.

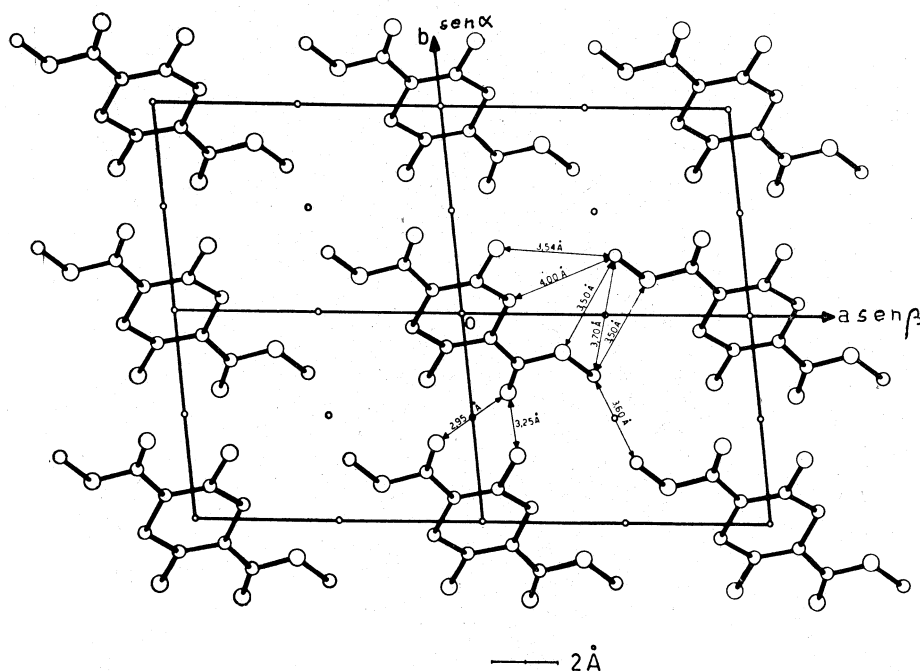


Fig. 7. – Modello di impacchettamento sul piano a - b trovato per la forma II del Dimetil-2,5-diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-dicarbossilato.

Vi sono indicate le più rilevanti distanze di contatto tra gli atomi di una unità strutturale indipendente e gli atomi delle molecole adiacenti.

Si è detto nel lavoro citato che le molecole appaiono come disposte lungo dei filari coincidenti con l'asse $\vec{u} = -\vec{a} + \vec{b} + 2\vec{c}$. Lungo tali filari le distanze tra i centri delle molecole risultano di $13,30 \pm 0,10 \text{ \AA}$, la distanza di contatto tra gli atomi più vicini ai centri di simmetria è quella tra i gruppi metilici che per una particolare disposizione reciproca degli atomi di idrogeno risulta molto corta e pari a $3,60 \text{ \AA}$.

In modo perfettamente analogo nel caso della presente struttura si possono individuare dei filari di molecole pressoché allineate lungo l'asse $\vec{a}-\vec{c}$ lungo $13,30 \pm 0,10 \text{ \AA}$. Le distanze di contatto tra gli atomi, appartenenti a due diverse molecole, più vicini ai centri di simmetria risultano quasi identiche a quelle trovate per la forma II. In particolare la distanza $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$ risulta ancora di $3,60 \text{ \AA}$. Anche se le molecole sono orientate rispetto all'asse del filare in modo di poco diverso, a causa delle diverse interazioni con le molecole dei filari adiacenti, è evidente che le due forme cristalline del D.D.C.D. si differenziano soprattutto nell'impacchettamento relativo dei filari che risultano affiancati e paralleli nella forma II, mentre si dispongono nella forma I (discussa nel presente lavoro) in modo antiparallelo. Filari di molecole dotati di centro di simmetria impacchettano particolarmente bene nel gruppo spaziale $P\bar{1}$ se hanno una disposizione reciproca parallela, e nel gruppo spaziale $P2_1/c$ se hanno una disposizione reciproca antiparallela. Tali gruppi spaziali occorrono con estrema frequenza nella struttura cristallina di polimeri, le cui macromolecole assumano nel cristallo una conformazione *ti* [10] centrosimmetrica (come è stato trovato ad esempio nel nylon 66 ($P\bar{1}$) [11] e nel copolimero etilene-*cis*-2-butene ($P2_1/b$) [12]).

Le distanze di contatto tra molecole sovrapposte (fig. 6) nella direzione c , sono tutte superiori a $3,7 \text{ \AA}$ se di tipo $\text{C} \cdots \text{O}$ e superiori a $3,6 \text{ \AA}$ se di tipo $\text{C} \cdots \text{C}$.

CONCLUSIONI.

Riteniamo con il presente lavoro di aver fornito utili informazioni relative ad un composto in cui: *a*) per la prima volta viene osservato un raggruppamento cicloesadienico a struttura non chinonica; *b*) viene descritta per la prima volta una chelazione tra un gruppo carbossilato ed un ossidrilico in orto rispetto ad esso.

Il lavoro presente e quello relativo alla struttura della forma II del dimetil-2,5-diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-dicarbossilato garantiscono vicendevolmente la correttezza dei parametri strutturali trovati.

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

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. CORRADINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 22, 615 (1957).
- [2] P. GANIS, C. PEDONE, P. A. TEMUSSI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (in stampa).
- [3] A. D. BOOTH, « Nature », 161, 765 (1948).
- [4] L. PAULING, *The « Nature », of Chemical Bond*, p. 257 Cornell Univ. Press New York (1960).
- [5] V. LUZZATI, « Acta Cryst. », 5, 802 (1952).
- [6] D. W. J. CRUICKSHANK, A. P. ROBERTSON, « Acta Cryst. », 6, 698 (1953).
- [7] W. COCHRAN, « Acta Cryst. », 4, 376 (1951).
- [8] S. C. NYBURG, *X-Ray Analysis of Organic Structures*, p. 184, Acad. Press. New York (1961).
- [9] G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, p. 696 J. Wiley & S., (1955).
- [10] P. CORRADINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 24, 8 (1960).
- [11] C. W. BUNN, E. V. GARNER, « Proc. Roy. Soc. », A 189, 39 (1947).
- [12] P. CORRADINI, P. GANIS, « Makr. Chemie », 62, 97 (1963).