

Untersuchung der Rotationsisomerie des Biscyclopropyls mit Hilfe der Elektronenbeugungsmethode¹

O. BASTIANSEN und A. de MEIJERE

*Chemisches Institut der Universität Oslo, Oslo, Norwegen und
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Göttingen, B.R. Deutschland*

The structure and conformational behaviour of biscyclopropyl in the gas phase have been investigated by the electron diffraction method. The presence of two rotational isomers has been confirmed; these forms may be derived from the *trans*- and *gauche*-forms of ethane derivatives but the *gauche*-form of this molecule has a dihedral angle of 35 to 40°, and in addition both forms have considerable torsional amplitudes. ($\pm 18^\circ$ must be assumed for the *gauche*-form and $\pm 80^\circ$ for the *trans*-form, *i.e.* rotation about the central C—C single bond must be nearly free within the torsional angle region from 100 to 260°).

The energy difference between the two conformers has been estimated. Bond lengths and angles were obtained from the diffraction experiment as well.

Die Elektronenbeugungsmethode (E.B.) ist zum Studium von Konformationsproblemen freier Moleküle besonders gut geeignet.²⁻⁴ Wir haben daher am Biscyclopropyl im Gaszustand eine E.B.-Strukturuntersuchung durchgeführt mit dem Ziel, über die Gestalt der verschiedenen rotationsisomeren Formen des Moleküls⁵ genauere Auskunft zu erhalten.*

Die nach der Sektor-Mikrophotometer-Methode⁶ erhaltenen Beugungsdiagramme (je 4 für 48 cm, 19 cm und 12 cm Abstand der Platten von der Gasdüse) wurden in logarithmischem Massstab abgelesen und die gewonnenen Intensitätsdaten in der üblichen Weise⁶ weiterbehandelt. Nach Fourier-Transformation der schliesslich resultierenden molekularen Intensitätskurve (siehe Abb. 1a) und anschliessender Subtraktion einer Envelope wurde die experimentelle Radial-Verteilungskurve (R.-V.-Kurve) erhalten (siehe Abb. 2a).

Für die ersten 4 Peaks dieser Kurve, welche von l. nach r. die Abstände C—H, C—C, C...H über einen Winkel und C...C über einen Winkel repräsentieren, wurden die genauen Lagen der Maxima näherungsweise als Maxima

* Nach Abschluss dieser Arbeit erschien eine Publikation von L. S. Bartell und J. P. Guillory [*J. Chem. Phys.* 43 (1965) 647] über eine E. B.-Untersuchung der inneren Rotation in Cyclopropylcarboxaldehyd.

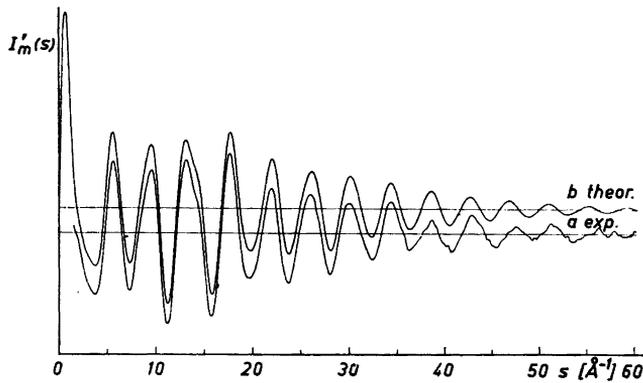


Abb. 1. a) Experimentelle molekulare Intensitätskurve. b) Theoretische molekulare Intensitätskurve für ein Gemisch aus 60 % „nicht-starrer gauche Form“ und 40 % „nicht-starrer trans-Form“.

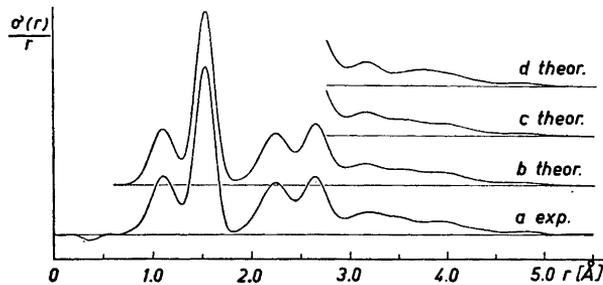


Abb 2. Experimentelle und theoretische Radial-Verteilungskurven von Biscyclopropyl (Dämpfungskonstante $k = 0.0036$). a) Experimentelle R.-V.-Kurve. b) Theor. R.-V.-Kurve für ein Gemisch aus 60 % „nicht-starrer gauche-Form“ (1) und 40 % „nicht-starrer trans-Form“ (2). c) Wie b, jedoch 70 % (1) und 30 % (2). d) Theor. R.-V.-Kurve einer Mischung aus 60 % „starrer gauche-Form“ ($\varphi = 38^\circ$) und 40 % „nicht-starrer trans-Form“.

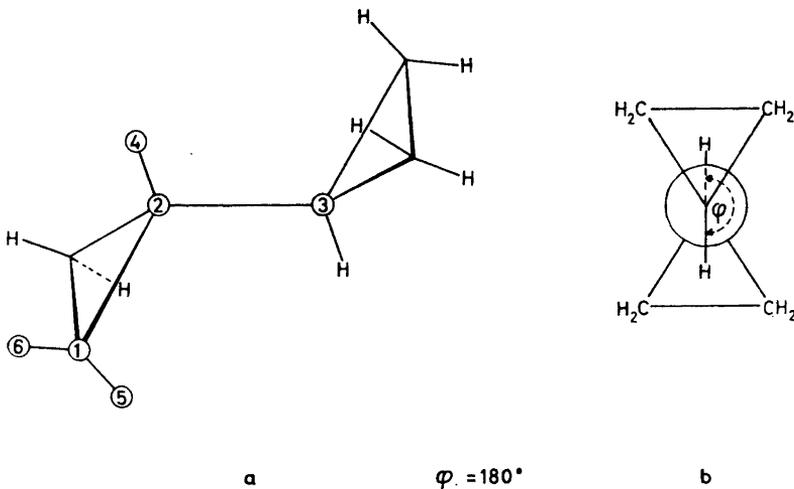


Abb. 3. Molekülmodell des Biscyclopropyls in *s-trans*-Konformation. a) In räumlicher Ansicht. b) In Newman-Projektion.

von Gauss-Kurven berechnet. Aus diesen vier vom Torsionswinkel unabhängigen Abständen wurde ein Molekülmodell konstruiert, in welchem lediglich der Torsionswinkel φ unbestimmt ist (siehe Abb. 3 und Tabelle 1). Sämtliche Informationen über den Torsionswinkel des freien Moleküls waren im Bereich 2,75 bis 5,0 Å der experimentellen R.-V.-Kurve zu suchen, da alle vom Torsionswinkel abhängigen Abstände in diesem Bereich liegen.

Mit Hilfe eines Computer-Programms wurden für das angegebene Molekülmodell die theoretischen Abstände zwischen allen Atompaaren berechnet. Dabei liess man den Torsionswinkel φ den gesamten Bereich von 0 bis 180° (0° entspricht der *s-cis*-Konformation) in Schritten von je 5° durchlaufen. Die berechneten φ -abhängigen Abstände wurden als Funktion des Winkels φ in ein „Abstands-Diagramm“ eingetragen. Durch Vergleich der experimentellen R.-V.-Kurve mit diesem Abstandsdiagramm wurden mögliche Bereiche für den Torsionswinkel φ des freien Moleküls gefunden. Als weiteres Kriterium für die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Torsionswinkels wurden die Abstände zwischen den an den beiden verschiedenen Ringen sitzenden Wasserstoffatomen herangezogen. Danach konnten Formen mit φ zwischen 0 und 10° (Bereich der *s-cis*-Form) und solche mit φ zwischen 60 und 80° ausgeschlossen werden, weil in ihnen derartige H...H-Abstände wesentlich kürzer als die für Wasserstoffatome bekannten van der Waals-Abstände sind.

Besonders wahrscheinlich erschienen nach Prüfung dieser beiden Kriterien Formen mit $\varphi = 38^\circ$ („*gauche*-Form“) und φ zwischen 100 und 180°. Für die „*gauche*-Form“ und 17 Formen im Bereich 100 bis 180° (Schritte von je 5°) wurden aus den entsprechenden Abständen und den zugehörigen *u*-Werten (mittleren Schwingungsamplituden) theoretische R.-V.-Kurven berechnet. Einige Beispiele dieser Kurven sind in Abb. 4 b—d wiedergegeben.

Es zeigte sich, dass keine der möglichen Einzelformen eine der experimentellen Kurve gleichende theoretische R.-V.-Kurve ergibt. Im gasförmigen Biscyclopropyl muss somit, übereinstimmend mit dem Ergebnis der schwingungsspektroskopischen Untersuchung,⁵ ein Gemisch mehrerer rotationsisomerer Formen vorliegen.

In Analogie zu der Rotationsisomerie vieler Äthanderivate^{4,7} würde man ein Gemisch von *trans*- und *gauche*-Form erwarten. Jedoch stimmt im Falle des Biscyclopropyls die theor. R.-V.-Kurve für eine solche Mischung (vgl. Abb. 4e) keineswegs mit der exp. Kurve überein. Allerdings muss die „*gauche*-Form“ des Biscyclopropyls, welche wegen der aussergewöhnlichen Geometrie des Moleküls einen Torsionswinkel von etwa 38° hat, zu einem erheblichen Anteil in dem Konformeren-Gemisch vorhanden sein, weil ihre theor. R.-V.-Kurve als einzige genau wie die exp. Kurve einen intensiven Peak nahe 3.2 Å zeigt. Dagegen hat die starre *trans*-Form ($\varphi = 180^\circ$) in ihrer R.-V.-Kurve bei 3.75 Å genau dort einen breiten Peak, wo in der exp. Kurve ein ausgeprägtes Minimum liegt.

Berechnet man nach der von Bartell⁸ für den intramolekularen Fall angegebenen Formel

$$E_{\text{HH}} = -49,2 R_{\text{HH}}^{-6} + 6600 \cdot \exp(-4,09 R_{\text{HH}}) \text{ [kcal/Mol]}$$

aus den H...H-Abständen (R_{HH}) die Summe aller H...H-Wechselwirkungskräfte ($\sum_{\text{R}_{\text{HH}}} E_{\text{HH}}$) im Biscyclopropyl in Abhängigkeit vom Torsionswinkel,

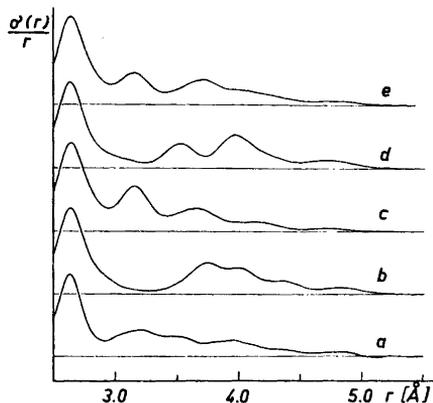


Abb. 4. Die experimentelle und 4 theor. R.-V.-Kurven von Biscyclopropyl im Bereich von 2,75 bis 5,5 Å (Dämpfungs-konstante $k = 0,0015$). a) Exp. R.-V.-Kurve. b) Theor. R.-V.-Kurve für $\varphi = 180^\circ$ („starre *trans*-Form“). c) Theor. Kurve, $\varphi = 38^\circ$ („starre *gauche*-Form“). d) Theor. Kurve, $\varphi = 155^\circ$. e) Theor. Kurve, 60 % der Form mit $\varphi = 38^\circ$ plus 40 % der Form mit $\varphi = 180^\circ$.

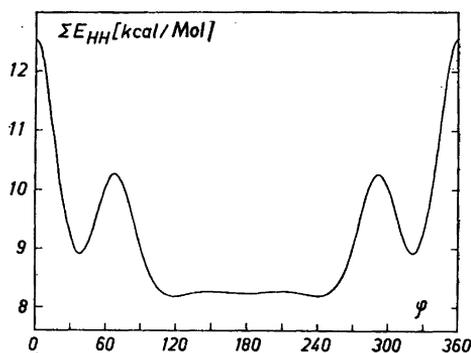


Abb. 5. Summe der H...H-Wechselwirkungskräfte im Biscyclopropylmolekül in Abhängigkeit vom Torsionswinkel φ . (H...H-Wechselwirkung berechnet nach Bartell⁸: $E_{HH} = -49,2 R_{HH}^{-6} + 6600 \cdot \exp[-4,09 R_{HH}]$).

dann erhält man die in Abb. 5 wiedergegebene Torsionspotentialkurve. Nach dieser Kurve sollte die *gauche*-Form des Moleküls einen Gleichgewichtstorsionswinkel von $\varphi = 38^\circ$ haben; ausserdem sollte man danach für das Molekül auf eine nahezu freie Drehbarkeit um die zentrale C—C-Bindung im Torsionswinkelbereich von ca. 100 bis 180° schliessen. Tatsächlich passt die theor. R.-V.-Kurve für eine Mischung, in der alle Formen mit φ zwischen 100 und 180° gleichwertig vertreten sind, wesentlich besser zu der exp. Kurve als die theor. Kurven jeder einzelnen Form in diesem Bereich. Entsprechend stimmt eine Mischung von 40 % dieser Kurve und 60 % der Kurve der sog. „*gauche*-Form“ ($\varphi = 38^\circ$) besser mit der exp. Kurve überein als diejenige des Gemisches von starrer *trans*- und *gauche*-Form; befriedigend ist die Übereinstimmung jedoch noch nicht (siehe Abb. 2d und 4e).

Eine entscheidende Verbesserung wird erreicht, wenn man der *gauche*-Form eine Torsionsamplitude von etwa $\pm 18^\circ$ um den Gleichgewichtstorsionswinkel $\varphi = 38^\circ$ einräumt und diese „nicht-starre *gauche*-Form“ mit der im Bereich von $\varphi = 100$ bis 180° frei drehbaren *trans*-Form mischt. Eine dieser Vorstellung entsprechende theor. R.-V.-Kurve ist in Abb. 2b dargestellt; sie entspricht der experimentellen besser als alle anderen betrachteten theor. Kurven. Diese Kurve wurde folgendermassen erhalten:

Im Torsionswinkelbereich 0 bis 70° wurden für je 5° Unterschied aus den entsprechenden Abständen 15 einzelne theoretische R.-V.-Kurven berechnet. Es wurde eine Gaussche Winkelverteilungs-Wahrscheinlichkeit um den Gleichgewichtstorsionswinkel von 38° angenommen. Dementsprechend wurden

die Ordinaten einer bei 38° zentrierten Gauss-Kurve mit der Halbwertsbreite 35° nach Normierung als Gewichtungsfaktoren für die 15 einzelnen R.-V.-Kurven verwendet. Die 15 Kurven wurden mit den zugehörigen Gewichtungsfaktoren multipliziert und summiert; daraus resultierte die theor. R.-V.-Kurve für eine „nicht-starre *gauche*-Form“ (1).

Die R.-V.-Kurve für eine „nicht-starre *trans*-Form“ (2) wurde entsprechend durch Summierung aller 17 Einzelkurven im Bereich 100 bis 180° mit gleichen Gewichten synthetisiert.

Die Kurven für (1) und (2) wurden in verschiedenen Gewichtsverhältnissen gemischt. Ein Verhältnis von 60 % (1) zu 40 % (2) gab die beste Übereinstimmung mit der exp. R.-V.-Kurve (siehe Abb. 2 b, c). Obwohl die Fehlergrenze für die Prozentangaben mit rund $\pm 10\%$ angesetzt werden muss, deutet dieses Gewichtsverhältnis auf einen sehr kleinen Energieunterschied (≤ 500 cal/Mol) der beiden Formen hin.

Bei einem Versuch, die rein empirisch gewonnenen und daher in weiten Grenzen unsicheren Gewichtungsfaktoren durch Anpassung der Mischung von theoretischen Kurven an die exp. R.-V.-Kurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu raffinieren, konnte keine Konvergenz erzielt werden.

Tabelle 1. Experimentelle Strukturparameter und zugehörige Fehlerabschätzungen für Biscyclopropyl.

Abstand	Länge [\AA]	u -Wert [\AA]*
C—C (im Ring)	$1,517 \pm 0,005$	$0,048 \pm 0,002$
C—C (zwischen den Ringen)	$1,517 \pm 0,01$	$0,048 \pm 0,004$
C—H	$1,094 \pm 0,02$	$0,089 \pm 0,006$
$C_1 \dots C_3$	$2,634 \pm 0,02$	$0,070 \pm 0,005$
$C_2 \dots H_5 = C_2 \dots H_6$	$2,235 \pm 0,03$	$0,118 \pm 0,008$
\angle H—C—H	$117,3 \pm 1,5^\circ$	
\angle H_4 — C_2 — C_3	$115,2 \pm 1,5^\circ$	
\angle C_1 — C_2 — C_3	$120,5 \pm 1,5^\circ$	

* u -Wert = Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Schwingungsamplitude.

Die angegebenen u -Werte wurden durch Anpassung der theoretischen an die experimentelle Intensitätskurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate raffiniert.

In Tabelle 1 sind die in dieser Untersuchung gewonnenen Strukturparameter einschliesslich der abgeschätzten Fehlergrenzen angegeben. Es kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die C—C-Bindung im Ring und diejenige zwischen den Ringen gleich oder verschieden lang sind. Der grössere Fehler für die zentrale C—C-Bindung resultiert, weil diese Bindung nur im Gewichtsverhältnis 1:6 neben den anderen, in der Länge sehr ähnlichen C—C-Bindungen auftritt. Da zwischen Bindungslängen und zugehörigen u -Werten eine starke Kopplung besteht, wenn die Bindungslängen sehr ähnlich sind, liess sich mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate kein sicherer Unterschied

in den beiden C—C-Bindungslängen ermitteln. Der für den Mittelwert der beiden C—C-Bindungslängen gefundene u -Wert von 0,048 Å stimmt mit dem für die C—C-Bindung in Cyclopropan ermittelten Wert^{9,10} überein.

Die angegebene Unsicherheit in den C—C-Bindungslängen ist für die Behandlung des Konformationsproblems unmassgeblich; versuchsweise wurde z. B. mit Werten von 1:51 und 1:54 Å für die C—C-Bindungen im Ring bzw. zwischen den Ringen gerechnet.

Die u -Werte aller vom Torsionswinkel abhängigen Abstände wurden geschätzt und proportional zu diesen Abständen gewählt. Durch Variation dieser u -Werte in Grenzen von $\pm 20\%$ konnte gezeigt werden, dass die Unsicherheit der geschätzten Werte keinerlei Einfluss auf das Ergebnis der Rotationsisomerie-Untersuchung hat.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Lüttke, Göttingen, für die Anregung dieser Untersuchung und Herrn Cand. Real. A. Almenningsen, Oslo, für die sorgfältige Durchführung der Beugungsaufnahmen. Einer von uns (A. d. M.) dankt der *Kalle-Stiftung* für finanzielle Unterstützung.

LITERATURHINWEISE

1. Teil der Dissertation von A. de Meijere, Göttingen 1966.
2. Bastiansen, O. und Hassel, O. *Tidskr. Kjemi* **8** (1946) 96.
3. Bastiansen, O., Hassel, O. und Munthe-Kaas, A. *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 872.
4. Bartell, L. S. und Kohl, D. A. *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 3097.
5. Lüttke, W., de Meijere, A., Wolff, H., Ludwig, H. und Schrötter, H. W. *Angew. Chem.* **78** (1966) 141.
6. Bastiansen, O. und Skancke, P. N. *Advan. Chem. Phys.* **3** (1961) 323.
7. Bastiansen, O., Almenningsen, A., Haaland, A. und Seip, H. M. *Angew. Chem.* **77** (1965) 877.
8. Bartell, L. S. *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 827.
9. Bastiansen, O. und Cyvin, S. J. *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 1789.
10. Bastiansen, O., Fritsch, F. N. und Hedberg, K. *Acta Cryst.* **17** (1964) 538.

Eingegangen am 8. November, 1965.