

Struktur und innere Beweglichkeit sterisch fixierter *s-cis*-Butadiene

Hans-Ulrich Pfeffer und Martin Klessinger*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 12. Oktober 1978

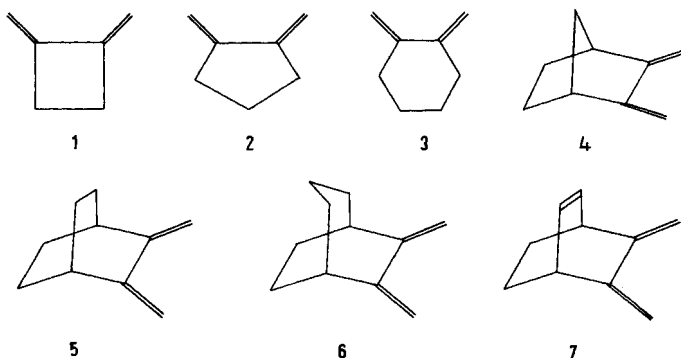
Kraftfeldrechnungen ergeben für die vicinalen *exo*-Methylenderivate **1** und **2** des Cyclobutans und des Cyclopentans sowie für die entsprechenden Derivate **4–7** des Norbornans, Bicyclooctans, Bicyclononans und des Bicyclooctens eine planare Anordnung des π -Systems, dessen genaue Geometrie im wesentlichen durch das cyclische Gerüst bestimmt wird. Das Cyclohexanderivat **3** dagegen liegt in einer Sesselform vor. Die Moleküle **2**, **5** und **6** zeichnen sich durch große Flexibilität aus, Torsionen des π -Systems bis etwa 20° erfordern Energien von weniger als 5 kJ/mol, während für die starrereren Systeme **1**, **4** und **7** bereits bei Verdrehungen um 10° etwa 10 kJ/mol erforderlich sind.

Structure and Internal Flexibility of Sterically Fixed *s-cis*-Butadienes

Force Field Calculations yield a coplanar arrangement of the π systems of the vicinal *exo*-methylene derivatives **1** and **2** of cyclobutane and cyclopentane and of the corresponding derivatives **4–7** of norbornane, bicyclooctane, bicyclononane and bicyclooctene. The detailed geometry of the *cis*-butadiene unit is essentially determined by the ring system. For the cyclohexane derivative **3** on the other hand a chair conformation is obtained. **2**, **5** and **6** are rather flexible molecules for which torsions of the π system up to 20° require energies less than 5 kJ/mol, whereas for the more rigid systems **1**, **4** and **7** approximately 10 kJ/mol are necessary for twisting the π system by 10° .

1,3-Butadien ist als einfachstes konjugiertes Molekül seit vielen Jahren Gegenstand zahlreicher spektroskopischer und theoretischer Untersuchungen^{1–4)}, wobei vielfach die Frage nach der Konformation der zweiten, in geringem Maße neben der *s-trans*-Form vorliegenden stabilen Form⁵⁾ im Vordergrund steht. Die Schwierigkeiten bei theoretischen Berechnungen beruhen offenbar darauf, daß für Torsionswinkel φ von 0° (*s-cis*) bis $\approx 40^\circ$ (*gauche*) das Torsionspotential sehr flach ist, da das konformative Verhalten des Butadiens durch die konkurrierenden Effekte von Konjugationsenergie und sterischer Wechselwirkung bestimmt wird: bei $\varphi = 0^\circ$ ist sowohl die π -Konjugation als auch die H...H-Abstoßung maximal, während mit zunehmender Verdrehung zwar die sterische Wechselwirkung abgebaut wird, aber gleichzeitig mit der Aufhebung der Koplanarität der π -Zentren die Konjugation abnimmt.

Da durch eine Aufweitung des C=C–C-Winkels die stark abstandsabhängigen H...H-Abstoßungen schnell geringer werden, so daß dann die Konjugationsenergie zum dominierenden Faktor wird, kann eine Substitution des Butadiens in 2,3-Stellung von konformationsbestimmendem Einfluß sein. So liegt das 2,3-Dimethylbutadien nach Elektronenbeugungsmessungen in einer *s-trans*-Form vor⁶⁾, eine zweite Konformation wird nicht diskutiert. Allinger⁴⁾ dagegen berechnet mit seinem Kraftfeldmodell ein zweites relatives Minimum bei $\varphi = 43^\circ$. Noch gravierender sind die Effekte, wenn die 2,3-Substituenten Bestandteil eines cyclischen Systems sind, so daß die Butadien-Einheit in eine *s-cis*-ähnliche Anordnung gezwungen wird.



Verbindungen dieses Typs, wie etwa die monocyclischen Dimethylenverbindungen 1–3 und die bicyclischen Verbindungen 4–7, wurden mit Hilfe der PE-Spektroskopie untersucht^{7–9)}, wobei die abnehmende Aufspaltung ΔIP der ersten beiden Ionisationsbanden in der Reihe 4, 5, 6, 3 durch eine zunehmende Abweichung von der Koplanarität des π -Systems gedeutet wurde. MO-Rechnungen für 1 zeigen jedoch, daß ΔIP nicht allein durch den Torsionswinkel φ , sondern in entscheidender Weise auch durch die Länge der C^2-C^3 -Einfachbindung und den $C=C-C$ -Winkel des Butadiensystems bestimmt wird⁹⁾. Darüber hinaus weisen sowohl 1H - als auch ^{13}C -NMR-Messungen auf die chemische Äquivalenz der exocyclischen Methylengruppen in allen untersuchten Verbindungen¹⁰⁾, so daß man entweder auf eine ebene Anordnung des π -Systems oder aber auf eine im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnelle gegenseitige Umwandlung der durch eine Verdrillung bicyclischer Moleküle wie 6 oder entsprechender tricyclischer Systeme sich bildenden Enantiomeren schließen muß.

Um Aussagen über die Anordnung des π -Systems und des konformativen Verhaltens von exocyclischen Dimethylenverbindungen zu erhalten, haben wir daher Rechnungen nach dem empirischen Kraftfeldverfahren^{11–14)} für die Verbindungen 1–7 durchgeführt, über die wir hier berichten.

Kraftfeldrechnungen

Die Rechnungen wurden mit einem hierzu entwickelten Programm GEOP durchgeführt, das auf dem Kraftfeld von Allinger^{11, 12)} beruht und die Spannungsenergie ES bezüglich der inneren Koordinaten minimiert. Dies hat gegenüber der Verwendung der kartesischen Koordinaten den Vorteil, daß zur Berechnung von Torsionspotentialkurven für jeden vorgegebenen Winkel φ alle anderen Koordinaten ohne Nebenbedingungen variiert werden können, macht aber für jedes Molekül ein eigenes Geometrie-Unterprogramm erforderlich, das die Zahl der zu optimierenden Parameter sowie die Einschränkungen der Freiheitsgrade durch Berücksichtigung von Symmetrie und gegenseitigen Abhängigkeiten der Parameter etwa bei cyclischen Systemen berücksichtigt.

Die Behandlung konjugierter Systeme wurde gegenüber dem allgemeinen Verfahren von Allinger¹⁵⁾ stark vereinfacht, da nur Struktureinheiten berücksichtigt werden, in denen nicht mehr als zwei Doppelbindungen in Konjugation stehen. In den von Allinger¹⁵⁾ angegebenen Beziehungen

$$l_0 = 151.1 - 17.9 p_{ij} \text{ und } k_1 = 500 + 460 p_{ij}$$

zur Berechnung der natürlichen Bindungslängen l_0 (in pm) und Kraftkonstanten k_1 (in N/m) wurde für die π -Bindungsordnung p_{ij} der C=C-Bindung der konstante Wert $p_{C=C} = 0.951$ verwendet, während für die C-C-Bindung

$$p_{C-C} = 0.309 \cos \varphi$$

gesetzt wurde, wobei φ der Torsionswinkel um die C-C-Bindung ist. Das Torsionspotential um diese Bindung ist durch

$$V(\varphi) = (V_1/2)(1 - \cos 2\varphi) + (V_2/2)(1 + \cos \varphi)$$

gegeben, d. h. einem zweizähligen Potential ist ein einzähliges überlagert, um *cis-trans*-Energiedifferenzen zu erfassen. In dem Olefin-Kraftfeld von Allinger¹²⁾ ist $V_1 = E_{\text{Konj}}/4 = 67.99$ kJ/mol für eine isolierte Doppelbindung mit $p_{ij} = 1.0$, was zusammen mit der Annahme, daß die Konjugationsenergie E_{Konj} dem Quadrat der Bindungsordnung p_{ij} proportional ist, folgenden Wert

$$V_1 = E_{\text{Konj}}/4 = 271.96 (0.309)^2/4 = 6.49 \text{ kJ/mol}$$

ergibt, da hier für p_{ij} der Wert für die planare Konformation zu verwenden ist. Der Wert $V_2 = 4.18$ kJ/mol wurde von Allinger¹⁵⁾ übernommen.

Auch in Verbindung mit der Minimierung anhand innerer Koordinaten erwies sich die Gradienten-Methode¹⁶⁾ allein als unzureichend. In der Nähe von Minima sind Energieverbesserungen in der Größenordnung von unter einem Prozent der Gesamtenergie von einem Iterationszyklus zum anderen in der Regel nicht realisierbar.

Es zeigte sich jedoch, daß gerade die Energieoptimierung in Minimumsnähe von entscheidender Bedeutung für die erhaltenen Geometrien ist. Dies ist verständlich, da die Gradienten der Energie in diesem Bereich besonders klein sind. Hier hat sich die Newton-Raphson-Prozedur^{13, 17)} bewährt; nach vorhergehender Gradienten-Minimierung werden Minima mit dieser Methode normalerweise nach 2–5 Iterationszyklen erreicht, d. h. die maximale Änderung eines Geometrieparameters im letzten Iterationszyklus ist kleiner als 0.1 pm bzw. 0.001 rad = 0.06°.

Bei der Wahl der Startgeometrien scheint es in der Regel sinnvoller zu sein, anhand von Vergleichsverbindungen abgeschätzte Werte zu verwenden als mit Hilfe des Pattern Search eine Voroptimierung durchzuführen, da hierbei die Reihenfolge, in der die Geometrieparameter einzeln optimiert werden, von großem Einfluß sein kann. Besonders bei cyclischen, relativ flexiblen Strukturen erweist es sich als ratsam, wenn nicht gar notwendig, Minimierungen von verschiedenen Startgeometrien aus vorzunehmen, um die Minima der oft sehr flachen Potentialmulden zu erreichen.

Bei sorgfältigem Vorgehen ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit gegeben: Für die Abweichungen der unter verschiedenen Startbedingungen erreichten Minimumsdaten lassen sich für die Mehrzahl der Fälle folgende Höchstwerte angeben: 0.5 kJ/mol für die Gesamtenergie, 0.2 pm für Bindungslängen, 0.5° für Bindungswinkel und ca. 5° für Torsionswinkel.

Ergebnisse

1,3-Butadien und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Um das Rechenverfahren und das Programm zu testen, wurde zunächst der Torsionspotentialverlauf des Butadiens und des 2,3-Dimethylbutadiens berechnet. Erwartungsgemäß ergeben sich beachtliche Unterschiede zwischen Rechnungen mit starrer und relaxierter Restgeometrie. Im

Rahmen des starren Rotator-Modells mit einer *s-trans*-optimierten Geometrie erhält man für Butadien als zweite stabile Form neben der *s-trans*-Anordnung eine *gauche*-Konformation ($\varphi = 34^\circ$), während bei relaxierter Restgeometrie eindeutig die *s-cis*-Konformation die zweite stabile Form darstellt. Die relaxiert berechneten Werte für die *cis-trans*-Energiedifferenz (10,0 kJ/mol) und die Torsionsbarriere (21,2 kJ/mol) sowie die für die beiden Konformeren berechneten Geometrieparameter stehen in gutem Einklang mit Experiment⁵⁾ und anderen Rechnungen⁴⁾.

Auch beim 2,3-Dimethylbutadien weichen die berechneten Geometrieparameter nur unwesentlich von den Ergebnissen von Allinger⁴⁾ ab. Läßt man für fixierte Torsionswinkel φ eine Relaxation der Restgeometrie zu, so erweisen sich die Torsionsbarrieren als sehr niedrig. Das absolute Maximum wird für die *s-cis*-planare Anordnung berechnet. Die Energie dieser Konformation ist um 4,2 kJ/mol höher als das zweite relative Maximum bei $\varphi = 78^\circ$, das seinerseits um 3,6 kJ/mol höher liegt als die Energie der *trans*-Form. Der *gauche-trans*-Energieunterschied beträgt 1,0 kJ/mol. Daß trotz dieses geringen Energieunterschiedes bei der Elektronenbeugungsuntersuchung⁶⁾ kein Hinweis auf eine zweite Konformation erhalten wurde, könnte daran liegen, daß die *trans*- und *gauche*-Strukturen ganz ähnliche nicht-gebundene C...C-Abstände aufweisen; einem 1...4-Abstand der *trans*-Form entspricht gerade ein 1...6-Abstand der *gauche*-Form und umgekehrt.

Bei starrer Rotation mit der *trans*-optimierten Geometrie ergibt sich ein ganz anders Bild: für die 90° -Anordnung wird ein absolutes Maximum errechnet, d. h. die Torsionspotentialkurven unterscheiden sich auch hier in signifikanter Weise.

Die Ergebnisse der Rechnungen am 1,3-Butadien und seinem Dimethylderivat verdeutlichen in anschaulicher Weise, daß Potentialverläufe für Torsionen mit starrer Restgeometrie mit großer Vorsicht zu interpretieren sind.

Monocyclische *exo*-Dimethylenverbindungen

Die für die monocyclischen Dimethylenverbindungen 1–3 berechneten Gleichgewichtsgeometrien sind in Abb. 1 zusammengestellt. Bei allen Rechnungen wurden die Torsionswinkel um die Einfachbindung zwischen den sp^2 -C-Atomen $\sphericalangle C=C-C=C$

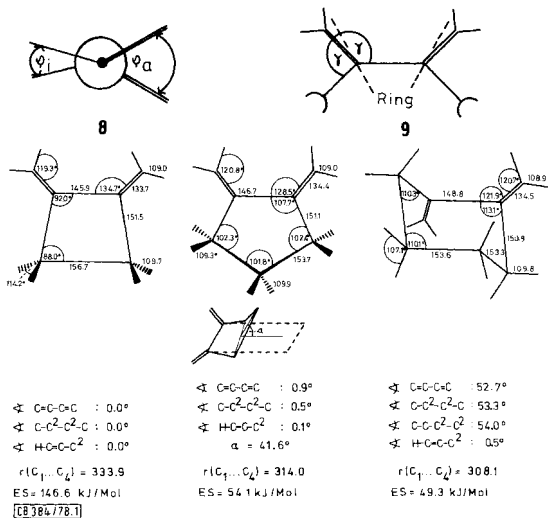


Abb. 1. Berechnete Geometrie und Spannungsenergie *ES* für 1,2-Dimethylcyclobutan (1), 1,2-Dimethylcyclopentan (2) und 1,2-Dimethylcyclohexan (3). (Abstände in pm, C² bezeichnet sp^2 -C-Atome, $r(C_1 \dots C_2)$ den Abstand der terminalen C-Atome im Diensystem)

(φ_a) und $\angle C-C_{sp^2}-C_{sp^2}-C$ (φ_i) als unabhängig angenommen (8), so daß grundsätzlich die Nichtplanarität von sp^2 -Zentren zugelassen wird, doch ist für alle untersuchten Verbindungen die Abweichung zwischen φ_i und φ_a kleiner als 0.6° .

Die Rechnung ergibt für das 1,2-Dimethylcyclobutan eine planare Struktur; die CC-Bindungslängen im Vierring sind sehr unterschiedlich. Dies steht im Gegensatz zu MINDO/3-Rechnungen, wird jedoch durch ab initio-Untersuchungen bestätigt⁹⁾.

Das ungesättigte System im Cyclopentanderivat wird ebenfalls planar berechnet. Wie in der Cyclobutanverbindung liegen auch hier die Doppelbindungen außerhalb der Winkelhalbierenden des Ringaußenwinkels 2γ (9).

Die Abweichung ist mit 2.4° stärker ausgeprägt als im Dimethylcyclobutan (0.7°), was auf den viel kleineren $C=C-C^2$ -Winkel zurückzuführen ist, durch den die H...H-Abstoßung der inneren Wasserstoffatome der Butadieneinheit mehr zur Wirkung kommt.

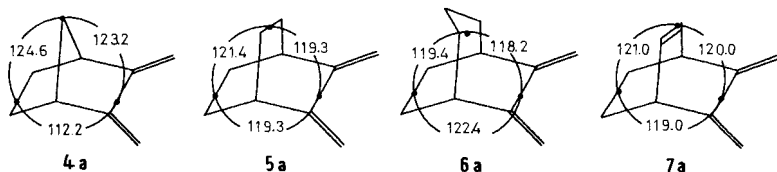
Der Fünfring selbst liegt in der Briefumschlagkonformation vor, mit einer Faltung α von 42° . Die Inversionsbarriere für das Umklappen der nicht in der Ebene liegenden Ecke des Fünfrings (von $+\alpha$ nach $-\alpha$) wird bei relaxierter Restgeometrie zu 15.1 kJ/mol berechnet.

Trotz der erhöhten Zahl der inneren Koordinaten hat das 1,2-Dimethylcyclohexan eine um etwa 5.0 kJ/mol geringere Gesamtspannungsenergie als das Cyclopentanderivat. Ursache hierfür ist, daß der Sechsring auch in dem Dimethylenderivat eine Sesselkonformation einnehmen kann, in der die Pitzer-Spannung nur gering ist. Als weiterer wichtiger Unterschied ist ferner die Tatsache zu erwähnen, daß in diesem Molekül die exocyclischen Doppelbindungen um 1.6° innerhalb der Winkelhalbierenden des Ringaußenwinkels liegen, weil die Wechselwirkung der *exo*-Methylengruppen durch den erhöhten Abstand voneinander geringer ist als bei den Verbindungen mit π -planarer Struktur. Alle CCCC-Torsionswinkel liegen zwischen 52 und 54° (Cyclohexan: 57°), der $C=C-C=C$ -Winkel beträgt 52.7° .

Um die Energiebarriere für das Umklappen in die zweite, äquivalente Sesselform abzuschätzen, wurde eine total planare Struktur des Moleküls berechnet (ebenfalls relaxiert), für welche die Energiedifferenz zur energetisch günstigsten Anordnung 79.5 kJ/mol beträgt. Dieser Wert stellt insofern eine obere Grenze für die Energie des Übergangszustandes dar, als eine total planare Anordnung sicherlich eine zu hohe sterische Anforderung ist. Wahrscheinlich ist daher ein der Inversionsbarriere des Cyclohexans vergleichbarer Wert von etwa $40-50$ kJ/mol.

Bicyclische *exo*-Dimethylenverbindungen

Die bicyclischen Moleküle 4–7 bevorzugen nach den Rechnungen ausnahmslos und eindeutig Strukturen mit planarem π -System. Der Basisring ist bei diesen Verbindungen



in eine Bootkonformation gezwungen, deren Faltung mit größer werdender Brücke abnimmt (**4a**–**7a**), wie dies bereits aus den PE-Spektren geschlossen wurde¹⁸⁾.

Die Brücke ist jeweils etwas dem ungesättigten System zugeneigt, was man durch eine auf dieser Molekülhälfte geringere van der Waals-Abstoßung erklären kann. In ähnlicher Weise werden durch die zunehmend raumgreifende Brücke die CCC-Winkel an den sp^2 -Zentren systematisch beeinflusst: die CCC-Winkel im Ring wachsen in der angegebenen Reihe, während die $C=C-C_{sp^2}$ -Winkel außerhalb der Ringe abnehmen, jedoch mit $2.0-2.3^\circ$ ausnahmslos größer sind als die halben Ringaußenwinkel.

Der Gang dieser Änderungen läßt sich an Molekülmodellen in einsichtiger Weise nachvollziehen. Die vollständigen Geometrien der Bicyclen sind in den Abb. 2 und 3 zusammengefaßt.

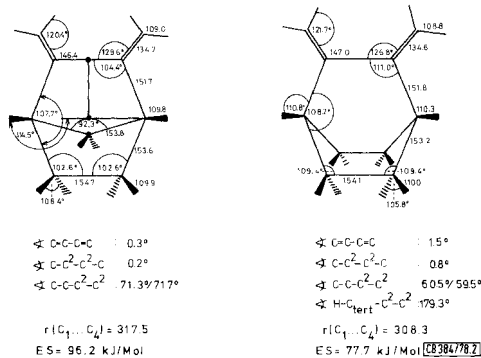


Abb. 2. Berechnete Geometrie und Spannungsenergie ES für 2,3-Dimethylnorbornan (**4**) und 2,3-Dimethylbicyclo[2.2.2]octan (**5**) (Vgl. Bemerkungen zu Abb. 1)

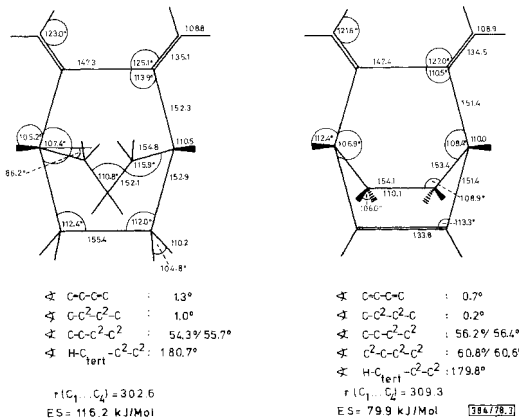


Abb. 3. Berechnete Geometrie und Spannungsenergie ES für 6,7-Dimethylbicyclo[3.2.2]nonan (**6**) und 5,6-Dimethylbicyclo[2.2.2]oct-2-en (**7**) (Vgl. Bemerkungen zu Abb. 1)

Das Dimethylbicyclononan **6** weist mit 116 kJ/mol die höchste Spannungsenergie auf, gefolgt vom Dimethylnorbornan **4** (96 kJ/mol) und den Molekülen mit je zwei C-Atomen in jeder Brücke (80 kJ/mol im Bicycloocten-, 78 kJ/mol im Bicyclooctanderivat).

Die Einführung der endocyclischen Doppelbindung macht sich in der Konformationsenergie also nicht signifikant bemerkbar, doch zeigt die Aufschlüsselung der Gesamtenergie, daß in der Bicyclooctan-Verbindung die gegenüber dem ring-ungesättigten Molekül um etwa 8 kJ/mol erhöhte van der Waals-Energie gerade durch eine entsprechend verminderte Torsionsenergie kompensiert wird; außerdem differieren die Winkeldeformationsanteile um etwa 4 kJ/mol.

In Abb. 4 ist für die bicyclischen Systeme sowie für das Dimethylencyclopentan die Energieänderung bei Variation des Torsionswinkels φ_i aufgetragen. Dabei war es besonders wichtig, eine vollständige Anpassung der Restgeometrie zuzulassen, da bei einer Torsion mit fixierter Restgeometrie die Energieerhöhungen um den Faktor 10–20 größer sind. Nach diesen Ergebnissen sind **4** und **7** relativ starre Systeme, wobei für den Energieanstieg hauptsächlich Winkeldeformations- und Torsionsbeiträge verantwortlich sind. Besonders hervorzuheben ist, daß bei allen Verbindungen mit Ausnahme des Norbornanderivates die erhöhten Torsionsenergien fast genau durch Erniedrigung der van der Waals-Wechselwirkungen kompensiert werden. Diese Abnahme der Abstoßungsenergien nicht-gebundener Atome beträgt im Torsionsbereich von $\varphi_i = 0$ bis ca. 20° ungefähr 5–10 kJ/mol. Die Größe der im Endeffekt bei relaxierten Geometrien auftretenden Energieerhöhungen wird daher weitgehend durch die zunehmende Winkeldeformation bestimmt.

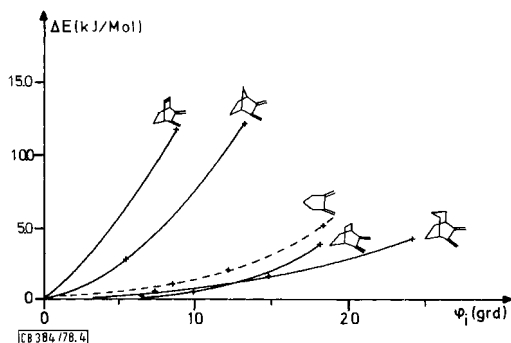


Abb. 4. Abhängigkeit der für relaxierte Restgeometrien berechneten Änderung ΔE der Spannungsenergie bicyclischer Dimethylenverbindungen sowie des Dimethylencyclopentans vom Torsionswinkel φ_i

Bei den beweglicheren Systemen **5** und **6** können Torsionsbewegungen bis etwa 20° angenommen werden, für die der Energieaufwand kleiner ist als 4 kJ/mol. Die Flexibilität ist damit etwas größer als die des Dimethylencyclopentans **2**. Für die starrereren Moleküle **4** und **7** dagegen muß schon für Verdrillungen bis etwa 10° ein Energieaufwand von über 6 kJ/mol angesetzt werden.

An dem Bicyclononanderivat wurde zusätzlich die Frage des konformativen Verhaltens der CCC-Brücke untersucht. Von den beiden Konformeren mit der mittleren CH_2 -Gruppe der Brücke auf der Seite des Doppelbindungssystems bzw. auf der davon abgewandten Seite ergeben die Rechnungen für das letztere eine um 7.5 kJ/mol geringere Spannungsenergie. Dazwischen liegt eine Energiebarriere von 44 kJ/mol, wobei eventuell eine starke Verdrillung des Sechsrings aus der regelmäßigen Boot-Anordnung diese Barriere noch etwas senken kann.

Versuche, die zweite Konformation mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachzuweisen¹⁹⁾, hatten bisher keinen Erfolg, weil im ¹H-Spektrum die Resonanzen der verschiedenen CH₂-Gruppen zu schlecht aufgelöst sind, und weil ¹³C-Spektren bei hinreichend hohen Temperaturen nicht erhalten werden konnten, da die als Locksubstanz erforderlichen deuterierten Lösungsmittel zu niedrig siedend (CDCl₃, C₆D₆) oder mit der Substanz praktisch nicht mischbar sind (DMSO). Zudem polymerisiert die Substanz beim Erwärmen rasch.

Diskussion der Ergebnisse

Nach den Kraftfeldrechnungen ist für alle untersuchten Systeme mit Ausnahme des Dimethylencyclohexans **3** die koplanare Anordnung der exocyclischen Doppelbindungen energetisch bevorzugt. Eine genaue Analyse der wesentlichen Strukturmerkmale der Diengruppierung zeigt, daß sowohl für die monocyclischen als auch für die bicyclischen Systeme die gesamte Geometrie der Butadieneinheit und damit auch die für die Reaktivität entscheidenden Dien-1,4-Abstände²⁰⁾ durch das Ringgerüst weitgehend festgelegt werden. Dies zeigt sich in der streng linearen Beziehung zwischen dem CCC-Winkel im Ring und dem C=C–C_{sp²}-Winkel des Butadiensystems (Korrelationskoeffizient $r_K = -0.997$). Die mit der Verkleinerung dieses Winkels (mit zunehmendem Ringwinkel) verbundene Zunahme der H...H-Abstoßung wird durch eine gleichzeitige Verlängerung sowohl der C=C-Bindung als auch der C_{sp²}–C_{sp²}-Bindung sowie eine Vergrößerung des C=C–H-Winkels reduziert, wie der ebenfalls lineare Zusammenhang zwischen diesen drei Geometrieparametern und dem C=C–C_{sp²}-Winkel ϑ ($r_K = -0.971, -0.950$ und -0.949) erkennen läßt. Dagegen werden eine Verkürzung der CH-Bindungen sowie eine Torsion um die C_{sp²}–C_{sp²}-Bindung, die ebenfalls zu einer Verminderung der van der Waals-Wechselwirkungen führen würden, nicht beobachtet. Das legt nahe, daß die Aufspaltung ΔIP zwischen den ersten beiden Ionisationsbanden im PE-Spektrum der *exo*-Dimethylenverbindungen außer durch den Torsionswinkel φ (im Falle des Cyclohexanderivates **3**) auch durch den die Struktur der Butadieneinheit bestimmenden C=C–C_{sp²}-Winkel ϑ beeinflusst wird⁹⁾. Innerhalb der beiden Reihen der ebenen monocyclischen und bicyclischen Verbindungen lassen sich die unterschiedlichen ΔIP -Werte durch die Variation von ϑ gut erklären.

Aus der eindeutigen Favorisierung der Sesselkonformation im Dimethylencyclohexan läßt sich schließen, daß die Konjugationsenergie viel zu gering ist, um die π -planare Struktur zu ermöglichen ($\Delta E = 23$ kJ/mol). Auf der anderen Seite zeigt der Vergleich zwischen dem Dimethylenbicyclooctan und dem unsubstituierten Bicyclus, daß durch den Einbau des konjugierten Systems das allerdings sehr niedrige Energiemaximum der *D*_{3h}-Konformation²¹⁾ abgebaut wird. Die Hauptschwierigkeit bei der Beurteilung des Einflusses der Konjugationsenergie liegt jedoch darin, daß er von anderen sterischen Faktoren nicht ohne weiteres zu trennen ist. Bei der Untersuchung des Torsionsverhaltens des Butadiens selbst wurde dieser Sachverhalt besonders deutlich.

Literatur

- ¹⁾ H. Braun und W. Lüttke, *J. Mol. Struct.* **31**, 97 (1976), und dort zitierte Lit.
- ²⁾ L. A. Carreira, *J. Chem. Phys.* **62**, 3851 (1975).
- ³⁾ S. Skaarup, J. E. Boggs und P. N. Skancke, *Tetrahedron* **32**, 1179 (1976).
- ⁴⁾ J. Kao und N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 975 (1977).
- ⁵⁾ J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Wooley und F. G. Brickwedde, *J. Chem. Phys.* **14**, 67 (1946).
- ⁶⁾ C. F. Aten, L. Hedberg und K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2463 (1968).
- ⁷⁾ P. Asmus und M. Klessinger, *Tetrahedron* **30**, 2477 (1974).
- ⁸⁾ H.-U. Pfeiffer, M. Klessinger, G. Erker und W. R. Roth, *Chem. Ber.* **108**, 2923 (1975).
- ⁹⁾ P. Hemmersbach, M. Klessinger und P. Bruckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6344 (1978).
- ¹⁰⁾ H.-U. Pfeiffer und M. Klessinger, *Org. Magn. Reson.* **9**, 121 (1977).
- ¹¹⁾ D. H. Wertz und N. L. Allinger, *Tetrahedron* **30**, 1579 (1974).
- ¹²⁾ N. L. Allinger und J. T. Sprague, *Tetrahedron* **31**, 21 (1975).
- ¹³⁾ O. Ermer, *Structure and Bonding* **27**, 161 (1976).
- ¹⁴⁾ N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 2 (1976).
- ¹⁵⁾ N. L. Allinger und J. T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3893 (1973).
- ¹⁶⁾ K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1070 (1965).
- ¹⁷⁾ A. Warshel und S. Lifson, *J. Chem. Phys.* **53**, 582 (1970).
- ¹⁸⁾ P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1745 (1969).
- ¹⁹⁾ H.-U. Pfeiffer, Dissertation, Univ. Münster 1977.
- ²⁰⁾ R. Sustmann, M. Böhm und J. Sauer, *Chem. Ber.* **112**, 883 (1979), vorstehend.
- ²¹⁾ A. Yokozeki, K. Kuchitsu und Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 2017 (1970).

[384/78]