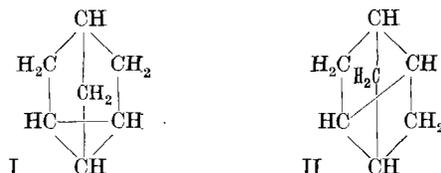


173. Elektronenbeugungsversuche am gasförmigen Nor-tricyclen

von E. Heilbronner und V. Schomaker.

(28. IV. 52.)

I. Es ist schon lange bekannt, dass das Kohlenstoffgerüst des Nor-tricyclens (Tricyclo-(2,2,1,0^{2,6})-heptan, Formel I) einer grossen Reihe von Sesquiterpenverbindungen zugrunde liegt¹⁾²⁾. Trotzdem ist der Kohlenwasserstoff Nor-tricyclen erst kürzlich im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Einfluss von Konfiguration und Konstellation auf die Reaktivität alicyclischer Halogenide synthetisiert worden³⁾⁴⁾. Die vorliegende Bestimmung der molekularen Struktur dieser Verbindung gewinnt ihr Interesse hauptsächlich im Zusammenhang mit den oben angedeuteten Versuchen. Sie bestätigt die Formel I in Übereinstimmung mit der kürzlich veröffentlichten Untersuchung über das Schwingungsspektrum des Nor-tricyclens⁵⁾.



Herrn Professor *J. D. Roberts* vom Massachusetts Institute of Technology möchten wir für die Überlassung einer Probe von Nor-tricyclen, mit der die vorliegende Strukturbestimmung ausgeführt wurde, bestens danken.

II. Die verwendete Apparatur und die Methode, nach der Ausmessung und Auswertung der Aufnahmen erfolgten, sind bereits zu wiederholten Malen eingehend beschrieben worden⁶⁾.

Zur Orientierung sei kurz bemerkt, dass der Abstand der Gasdüse zur photographischen Platte ungefähr 11 cm betrug, und dass die Wellenlänge der Elektronen durch Eichung unter Verwendung von Zinkoxyd zu etwa 0,06 Å bestimmt wurde⁷⁾. Für lineare Verzerrungen als Folge von Dehnungen, die das Filmmaterial beim Entwickeln und Fixieren erleidet, sowie für die Schrumpfung, welche die Filme im Hochvakuum der Kamera aufweisen, wurden die nötigen Korrekturen angebracht. Der den Kristallen von Kugelmolekeln eigene, hohe Dampfdruck war schon bei Zimmertemperatur für die Erzielung von Aufnahmen genügender Dichte hinreichend. Die so erhaltenen Aufnahmen

¹⁾ *F. W. Semmler*, B. **43**, 1893 (1910).

²⁾ *Elsevier's Encyclopaedia* (III), **13**, 1042 (New York 1946).

³⁾ *J. D. Roberts, E. R. Trumbull jr., W. Bennett & R. Armstrong*, Am. Soc. **72**, 3116 (1950).

⁴⁾ *J. D. Roberts, W. Bennett & R. Armstrong*, Am. Soc. **72**, 3329 (1950).

⁵⁾ *E. R. Lippincott*, Am. Soc. **73**, 2001 (1951).

⁶⁾ *L. O. Brockway*, Rev. Modern Physics **8**, 231 (1936).

⁷⁾ Betreffend die Wellenlängeneichung vergleiche: *C. S. Lu & E. W. Malmberg*, Rev. Scientific Instr. **14**, 271 (1943). a = 3,2492 Å, c = 5,2053 Å.

zeigten bei visueller Betrachtung zehn scheinbare Dichtemaxima im Bereich von $q = 0$ bis $q = 110^1$, wie es auf den visuellen Kurven E. H. und V. S. der Fig. 1 angegeben ist. Ausserdem stimmen die beiden Beobachter in bezug auf folgende „Schultern“ oder „Inflektionen“ überein: eine schwache Schulter (a) aussen am Maximum (3), je eine starke Schulter (b) aussen am Maximum (6) und innerhalb des breiten, schwer zu beobachten Minimums (8) (ungefähr bei $q = 75$), eine schwache Schulterstelle bei (d) und weiter innen eine noch schwächere bei (c). Es ist fraglich, ob diese letztere Inflektion tatsächlich als solche auftritt.

Die radiale Dichteverteilung der Streuzentren $rD(r)$, die in der Fig. 1 als Abstandsstatistik bezeichnet ist, wurde nach der folgenden Gleichung berechnet²⁾:

$$rD(r) = \sum_{q=1,2,\dots}^{q_{\max}} I(q) \exp(-aq^2) \sin(\pi qr/10), \quad (1)$$

r = Interatomare Abstände,

$I(q)$ = Amplitude der visuellen Streukurve an der Stelle q ,

$\exp(-aq^2)$ = Konvergenzfaktor.

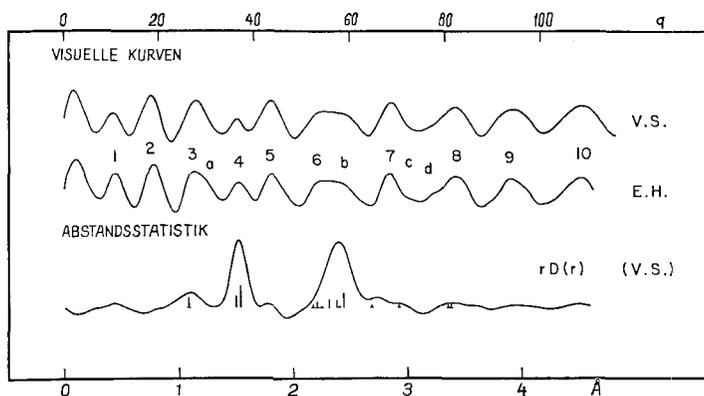


Fig. 1.

Visuelle Kurven und Abstandsstatistik³⁾.

Die über eine sehr enge Staffelung der Terme — nämlich für jedes ganzzahlige q im Bereich von $q = 0$ bis 100 — ausgeführte Summe wurde mit Hilfe von Lochkarten berechnet⁴⁾. Die Grössen $I(q)$ wurden der visuell ermittelten Intensitätskurve (in Fig. 1: als „Visuelle Kurve“ bezeichnet) entnommen. Diese Kurve stellt die scheinbare Intensitätsverteilung entlang einem Radius des zentro-

¹⁾ Die in dieser Arbeit als Mass für den Streuwinkel verwendete Grösse q ist durch folgende Formel definiert: $q = 40/\lambda \sin \vartheta/2$, worin λ die Wellenlänge der Elektronen und ϑ den Streuwinkel bedeuten.

²⁾ R. Spurr & V. Schomaker, Am. Soc. **64**, 2693 (1942).

³⁾ Die eingezeichneten vertikalen Linien entsprechen den Abständen im besten Modell. Ihre Höhe ist proportional dem Gewicht des Abstandes. Kleine Dreiecke am Fuss der Linie deuten an, dass der betreffende Abstand ein C—H- oder C...H-Abstand ist.

Die obere Skala bezieht sich auf die visuellen Kurven, die untere auf die Abstandsstatistik.

⁴⁾ P. A. Shaffer jr., V. Schomaker & L. Pauling, J. Chem. Physics **14**, 748, 659 (1946).

symmetrischen Streubildes bei visueller Betrachtung dar. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen am hiesigen Institut wurden die nötigen Korrekturen bei der Abschätzung der Intensitäten angebracht. Die Konvergenzkonstante a wurde so gewählt, dass der Ausdruck $\exp(-aq^2)$ den Wert 0,1 an der Stelle $q = 100$ annimmt. Die so erhaltene Abstandsstatistik ist ebenfalls in Fig. 1 abgebildet.

III. Nimmt man an, dass die durch chemischen Abbau und durch Synthese bewiesene Formel I die Verknüpfung der Atome innerhalb der Molekel richtig wiedergibt, so ist es ein leichtes, die Maxima der Abstandsstatistik bestimmten intramolekularen Abständen zuzuordnen (siehe Tab. a und Fig. 2).

Im folgenden sollen die einzelnen beobachteten Maxima der Abstandsstatistik nur so weit diskutiert werden, als es zur Rechtfertigung derjenigen Vereinfachungen nötig ist, die bei der Wahl von Modellen getroffen wurden.

Maximum bei 1,10 Å: Infolge der schlechten Definition dieses Maximums, das dem Abstand von Kohlenstoffatomen zu den an sie gebundenen Wasserstoffatomen (C—H-Abstand) entspricht, schien es bei den weiteren Berechnungen gerechtfertigt, nicht von dem sonst allgemein gefundenen Wert von 1,09 Å abzuweichen und diesen allen Berechnungen zugrunde zu legen.

Tabelle a.

Übersicht über die Zuordnung der beobachteten interatomaren Abstände.

Abstand ¹⁾ in Å	Typ ²⁾	Zuordnung ³⁾	Abstand im besten Modell ⁴⁾ in Å	Zahl äqui- valenter Abstände	Mittelwert ⁵⁾ in Å
1,10	C—H	C—H	1,09 (ang.)	10	1,090
1,527	C—C	C ₁ —C _{1'}	1,50	3	1,527
		C ₁ —C ₂	1,54	3	
		C ₂ —C ₃	1,54	3	
2,395	C...C	C ₁ ...C _{2'}	2,44	6	2,392
		C ₁ ...C ₃	2,31	3	
		C ₂ ...C ₂	2,38	3	
3,4	C...H ⁶⁾	C ₁ ...H _{2'}	3,36	6	3,378
		C ₁ ...H ₃	3,34	3	
		C ₂ ...H _{1'}	3,38	6	
		C ₂ ...H _{2'}	3,38	6	
		C ₃ ...H ₁	3,37	3	

¹⁾ Unter diesem Titel sind die Abszissen der Maxima angegeben.

²⁾ A—B bedeutet den Abstand zwischen gebundenen Atomen, A...B zwischen nicht gebundenen.

³⁾ Die unteren Indizes entsprechen der Numerierung in Fig. 2.

⁴⁾ Vgl.: Tabelle (b); Modell H. „ang.“ bedeutet: angenommen.

⁵⁾ Der Mittelwert bezieht sich auf die Abstände im besten Modell, wobei jeder Abstand so oft in den Mittelwert eingeht, als er im Modell auftritt.

⁶⁾ In denjenigen Fällen, in denen die Zuordnung zweideutig ist, soll der längere der beiden Abstände verstanden werden.

Maximum bei 1,527 Å: Der Abstand zwischen gebundenen Kohlenstoffatomen (C—C-Abstand) ist ein klein wenig kürzer als in spannungsfreien aliphatischen oder alicyclischen Verbindungen. Dies kann entweder davon herrühren, dass alle C—C-Bindungen im Nor-tricyclen wirklich kürzer sind oder, was viel wahrscheinlicher ist, dass die dem Cyclopropan-Ring angehörigen Bindungen den Wert von ungefähr 1,50 Å haben (ähnlich den gefundenen Werten in anderen Verbindungen dieses Typs¹⁾), und dass der Rest der Bindungen den

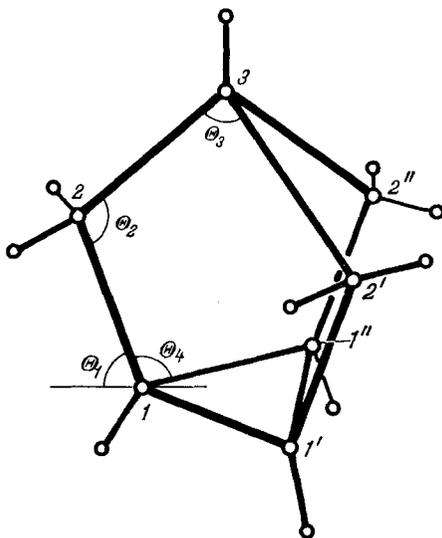


Fig. 2.

Schematisches Modell des Nor-tricyclens.

normalen Wert von rund 1,54 Å aufweist. Dazwischen und darüber hinaus liegen all jene Möglichkeiten, die den Schwerpunkt des Maximums unverändert bei 1,527 Å belassen. Aufspaltungen der verschiedenen C—C-Abstände grösser als 0,1 Å sind allerdings bei der kleinen Halbwertsbreite des Maximums ausgeschlossen.

Maximum bei 2,395 Å: Dieses Maximum entspricht den Abständen zwischen nicht gebundenen α, γ -ständigen Kohlenstoffatomen (C...C-Abstände). Sofern wir die Abszisse des Maximums mit dem Mittelwert dieser Abstände identifizieren wollen, deutet dies auf eine etwas gespannte Molekel hin, da der Abstand zwischen nächsten, nicht gebundenen Kohlenstoffatomen in spannungsfreien gesättigten

¹⁾ Kohlenstoff-Dreiring enthaltende Verbindung: Cyclopropan: *H. Pfeiffer*, Ph. D. Thesis, California Institut of Technology, 1948; betreffend: *O. Bastiansen & O. Hassel*, Tidskr. Kemi, Bergv. og Met. **6**, 71 (1946); vgl. *J. D. Dunitz & V. Schomaker*, J. Chem. Physics, im Druck. Chlorocyclopropan: *J. M. O'Gorman & V. Schomaker*, Am. Soc. **68**, 1138 (1946). Spiropentan: *J. Donohue, G. L. Humphrey & V. Schomaker*, Am. Soc. **67**, 332 (1945).

Kohlenwasserstoffen etwa 2,52 Å beträgt. Die diesem Maximum zuzuschreibenden C···C-Abstände sind, wie aus den später berechneten Modellen hervorgeht, in drei Gruppen über einen Bereich von 0,2 Å mit Schwerpunkt 2,395 Å verteilt. Dies erklärt die beträchtliche Halbwertsbreite des Maximums.

Maximum bei 3,4 Å: Berechnungen von Modellen zeigen, dass alle langen C···H-Abstände, worunter Abstände zwischen Kohlenstoffatomen und zu diesen γ -ständigen Wasserstoffatomen zu verstehen sind, unter diesem Maximum zusammengefasst sind. Wie gezeigt werden wird, sind diese Abstände im besten Modell über einen recht kleinen Bereich von 0,05 Å Breite verteilt.

Die Abwesenheit von Maxima grösseren Gewichts, wie sie evtl. vorhandenen C···C-Abständen zukommen würden, kann als Beweis dafür angesehen werden, dass wir es mit einer Kugelmolekel zu tun haben, die keinen grösseren als einen fünfgliedrigen Ring enthält, und in der keine zwei Kohlenstoffatome durch mehr als ein anderes Kohlenstoffatom getrennt werden. Diese aus der Abstandsstatistik ablesbare geometrische Bedingung ist bereits hinreichend, um die Strukturformel I zu beweisen, wenn man annimmt, dass evtl. vorhandene längere Abstände keinen besonders grossen Temperaturkoeffizienten haben. Auf jeden Fall erlaubt die Abstandsstatistik die Formel II, die von *Lippincott*¹⁾ primär in Betracht gezogen worden war, mit Sicherheit auszuschliessen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Schlüssen, die *Lippincott* auf Grund spektroskopischer Daten gezogen hat²⁾.

IV. Die theoretischen Intensitätskurven wurden mit Hilfe von Lochkarten für eine Reihe von Modellen nach der folgenden Formel berechnet:

$$I(q) = \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \exp(-a_{ij} q^2) \sin \frac{\pi}{10} q r_{ij}, \quad (2)$$

$I(q)$ = Amplitude der theoretischen Streukurve an der Stelle q ,

Z_i = Atomzahl des Atoms i ,

r_{ij} = Abstand zwischen den Atomen i und j ,

a_{ij} = Der dem Abstand zwischen den Atomen i und j zugeordnete Temperaturkoeffizient.

¹⁾ *E. R. Lippincott*, Am. Soc. **73**, 2001 (1951).

²⁾ Wie man an Hand des Modells ersehen kann, liegen im Nor-tricyclen noch die folgenden interatomaren Abstände vor, die aber infolge ihres geringen Gewichts und vereinzelten Auftretens nicht a priori der Abstandsstatistik entnommen werden können. Es sind dies:

		n		n	
C ₁ ···H ₁	2,17	6	C ₂ ···H ₃	2,24	3
C ₁ ···H ₂	2,20	6	C ₂ ···H ₂	2,68	6
C ₃ ···H ₂	2,20	6	C ₁ ···H ₂	2,93	6
C ₂ ···H ₁	2,40	3			

In denjenigen Fällen, in denen die Zuordnung zweideutig ist, soll der kürzere der beiden möglichen Abstände verstanden werden.

Diejenigen Annahmen, die für sämtliche Modelle gemacht wurden, sind hier zusammengestellt:

1. Alle Modelle entsprechen der in Formel I angegebenen Verknüpfung der Atome. In Figur 2 ist das Schema aller Modelle dargestellt und die Bezeichnung der Atome, deren wir uns im weiteren bedienen wollen, angegeben.

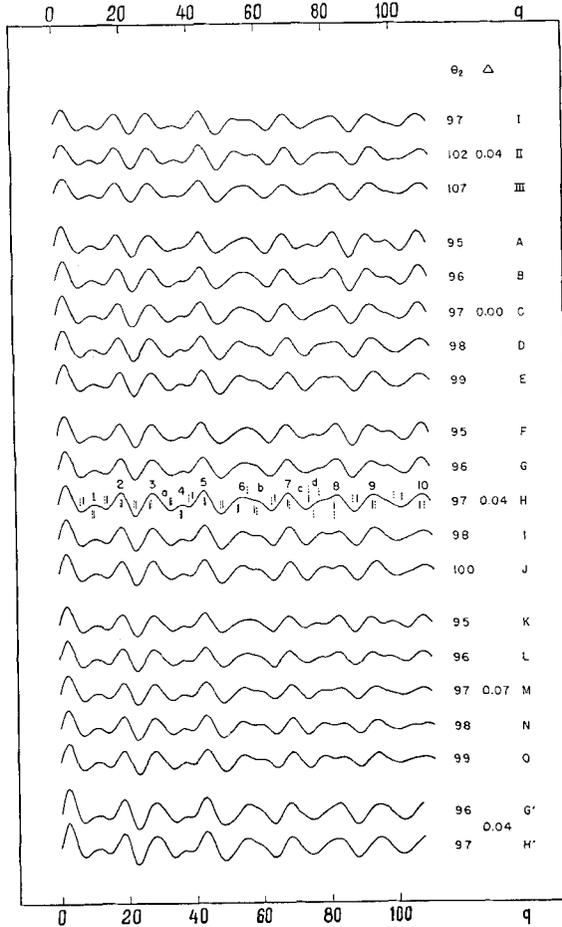


Fig. 3.
Theoretische Kurven¹⁾.

2. Alle Modelle haben die Symmetrie C_{3v} . Dies schliesst vor allem eine Verdrillung der Molekel um die dreizählige Achse aus. In Anbetracht der „verzahnten“ Stellung der Wasserstoffatome für

¹⁾ Die vertikalen Linien beziehen sich auf die Werte der Maxima und Minima in den visuellen Kurven (Fig. 1). Die voll ausgezogenen Linien entsprechen dabei der Kurve E.H. und die gestrichelten Linien der Kurve V.S.

die Symmetrie C_{3v} sollte diese die günstigste Konstellation der Molekel darstellen. Die Länge des kürzeren $H_2 \dots H_2$ Abstandes ist in dieser Konstellation zwar klein, aber doch nicht so kurz, dass eine grosse gegenseitige Störung der Wasserstoffatome zu erwarten wäre.

3. Der Mittelwert aller C—C-Bindungen soll den Wert 1,527 Å haben.

4. Die C—H-Bindungen sollen 1,09 Å Länge haben (siehe Abschnitt III).

5. Der Winkel, den die C—H-Bindung am Kohlenstoffatom 1 mit der Normalen auf die Ebene des Cyclopropan-Rings einschliesst, wurde bei allen Modellen zu 30° angesetzt¹⁾.

Die kleinen Änderungen, welche interatomare Abstände zwischen H_1 und einem beliebigen C-Atom bei der Variation dieses Winkels erfahren würden, als auch das geringe Gewicht, erlauben diese etwas arbiträre Festsetzung.

6. Der Winkel der beiden C—H-Bindungen am Kohlenstoffatom 2 wurde in Übereinstimmung mit den Erfahrungen an spannungsfreien Kohlenwasserstoffen als $109,5^\circ$ angenommen. Die Winkelhalbierende des H—C—H-Winkels soll dabei den Winkel θ_2 halbieren.

Neben diesen rein geometrischen Annahmen müssen noch folgende Abmachungen getroffen werden, die dem dynamischen Verhalten der Molekel Rechnung tragen: Dem Temperaturkoeffizienten a_{11} der Formel (2) wurde der Wert 0,00016 für die Abstände zwischen aneinander gebundene, und 0,00030 für nicht gebundene Kohlenstoff- und Wasserstoffatome gegeben. Für alle andern Abstände wurden die Koeffizienten gleich Null gesetzt, entsprechend dem Bild eines völlig starren Kohlenstoffgerüsts. Die effektive Ladung des Wasserstoffatoms (Z) wurde als 1,2 angenommen, um so eine bessere Annäherung an die effektive Streuwirkung dieser Atome zu erreichen.

Wasserstoff-Wasserstoff-Abstände wurden ihres geringen Gewichtes wegen vernachlässigt.

Unter Berücksichtigung all dieser Annahmen und Vereinfachungen reduziert sich das Problem auf die Bestimmung von zwei Parametern. Diese sind im vorliegenden Fall der Winkel θ_2 und die Aufspaltung Δ zwischen den Längen der C—C-Bindungen im Cyclopropanring und der übrigen C—C-Bindungen.

Die Kurven der Fig. 3 zeigen theoretische Streukurven, die für eine Reihe von verschiedenen Parameterwerten berechnet wurden. Sie sind in der Tab. (b) gemeinsam mit weiteren Angaben über die Modelle zusammengestellt.

¹⁾ Vergleiche die bereits zitierten Messungen an Kohlenstoff-Dreiringen.

Tabelle b.
Parameterwerte.

Theo- ret. Kurve	Δ	$C_1-C_{1'}$	C_1-C_2 C_2-C_3	Θ_2	$2 \Theta_1$	Θ_3	Θ_4	$C_1-C_{2'}$ 1)	C_1-C_3 1)	$C_2-C_{2'}$ 1)
I	0,04	1,50	1,54	97				2,44	2,31	2,38
II				102				2,42	2,39	2,32
III				107				2,39	2,48	2,24
A	0,00	1,53	1,53	95	141	114 3/6	105 1/6	2,45	2,26	2,43
B				96	141 4/6	115 1/6	104	2,44	2,27	2,41
C				97	142 2/6	115 5/6	102 4/6	2,44	2,29	2,39
D				98	143	116 3/6	101 3/6	2,43	2,31	2,37
E				99	143 1/6	117 1/6	101	2,43	2,32	2,36
F				95	140	115	103	2,45	2,27	2,41
G				96	140 2/6	115 5/6	102 2/6	2,45	2,29	2,40
H				97	141	116 3/6	101 1/6	2,44	2,31	2,38
I	0,04	1,50	1,54	98	141 4/6	117 4/6	100 1/6	2,43	2,33	2,37
J				100	142 2/6	117 5/6	99 3/6	2,43	2,36	2,35
K				95	139	115 3/6	101 3/6	2,45	2,28	2,40
L				96	139 4/6	116 1/6	100 5/6	2,45	2,30	2,39
M	0,07	1,48	1,55	97	140 2/6	116 5/6	99 4/6	2,44	2,32	2,37
N				98	140 4/6	117 4/6	99 1/6	2,43	2,34	2,36
O				99	141 4/6	118 1/6	98	2,43	2,35	2,34

V. Zum besseren Verständnis einer der Besonderheiten dieser Kurven sind in Fig. 4 die Werte der interatomaren Abstände als Funktion des Winkels Θ_2 für eine konstante Aufspaltung (in diesem konkreten Fall $\Delta = 0,04 \text{ \AA}$) graphisch dargestellt. Wie man sofort ersieht, ergibt sich für kleine Änderungen des Parameters Θ_2 in der Nähe des Wertes $\Theta_2 = 100^\circ$ keine Änderung des Mittelwertes derjenigen Abstände, die gewichtsmässig am meisten zur Streukurve beitragen (d. h. vor allem die $C \cdots C$ Abstände). Da die graphische Darstellung noch dazu um die Ordinate $\Theta_2 = 100^\circ$ mehr oder weniger symmetrisch ist, wird es verständlich, dass man bei der Korrelation der theoretischen und der experimentell ermittelten Streukurven für jeden gegebenen Wert zwei Werte des Parameters Θ_2 erwarten kann, für welche die Übereinstimmung der dazu gehörigen Kurven innerhalb der Fehlergrenzen bis in die feineren Details befriedigend ist. Speziell für die Punkte $\Theta_2 = 95^\circ$ und $\Theta_2 = 105^\circ$ ist die Ähnlichkeit der Verteilung der $C \cdots C$ -Abstände vollkommen, wenn man davon absieht, dass das Gewicht der L_{12} , doppelt so gross ist wie das der L_{13} oder der $L_{22'}$ ²⁾.

¹⁾ Diese Werte sind mit einem Fehler von $\pm 0,005 \text{ \AA}$ behaftet, entsprechend der Genauigkeit, mit der sie in die Summe (2) eingehen.

²⁾ Betreffend die Bezeichnung L_{rs} für interatomare Abstände siehe Fussnote zur Fig. 4.

Diese Vermutung wird durch die Tatsache insofern bestätigt, dass beispielsweise bei einer Aufspaltung $\Delta = 0,04 \text{ \AA}$ für den Parameterwert $\Theta_2 = 107^\circ$ theoretische Streukurven erhalten werden, für die der Grad der Übereinstimmung mit der visuellen Kurve fast ebenso gut ist, wie für den Wert $\Theta_2 = 97^\circ$. Er beschreibt, wie weiter unten gezeigt werden soll, das beste Modell, das unter den gemachten Voraussetzungen erhalten werden kann. Diese durch die Fehlergrenzen der Methode bedingte Mehrdeutigkeit der visuellen Kurve teilt das Nor-tricyclen mit all jenen Molekeln, deren spezielle Geometrie dafür sorgt, dass für kleine Deformationen die Mittelwerte der Atomabstände konstant sind.

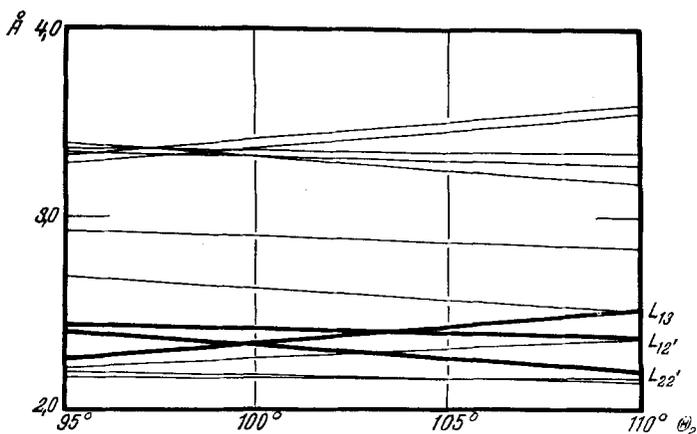


Fig. 4.

Abhängigkeit der interatomaren Abstände vom Winkel Θ_2 ¹⁾.

Unter den verschiedenen möglichen Aufspaltungen der C—C-Abstände kann die Wahl der tatsächlich auftretenden Aufspaltung durch den Vergleich des allgemeinen Intensitätsverlaufes bei höheren q -Werten in den visuell ermittelten und theoretisch berechneten Streukurven getroffen werden, da sich in diesem Gebiet die Effekte der kleinen Frequenzunterschiede zu summieren beginnen und der Anfang einer Schwebung auftritt, welche die Amplituden, insbesondere der letzten beobachtbaren Maxima und Minima, beeinflusst. Zu berücksichtigen ist dabei, dass sich im gleichen Gebiet die Temperaturfaktoren der langen C···C-Abstände bemerkbar machen können, die wir bei der Berechnung der theoretischen Kurven vernachlässigt haben.

Im nächsten Abschnitt soll beschrieben werden, wie sich im vorliegenden Fall zwischen den beiden fraglichen Strukturen, die sich durch die oben besprochene Mehrdeutigkeit ergeben, entscheiden lässt.

¹⁾ Die dick ausgezogenen Linien beziehen sich auf C···C, die feinen Linien auf C···H-Abstände. L_{rs} bedeutet den Abstand zwischen den C-Atomen r und s .

VI. Eine Betrachtung des Molekelmodells zeigt, dass für den Winkel $\Theta_2 = 97^\circ$ die Spannungen in der Molekel geringer scheinen als für die andere Alternative, d. h. für den Winkel $\Theta_2 = 107^\circ$. Die folgende genauere Analyse bestätigt diese Vermutung.

Während sich die Geometrie der Molekel unter Berücksichtigung der gemachten Voraussetzungen mittels zweier Parameter beschreiben lässt (Δ und Θ_2), benötigen wir zur Errechnung der Gleichgewichtskonstellation der Molekel noch diejenigen Formeln und Grössen, die die Abhängigkeit der potentiellen Energie von diesen Parametern angeben.

Auch hier müssen wir wieder eine Reihe von a priori Annahmen machen, wobei wir uns auf ein grosses Material an Erfahrungstatsachen stützen können.

1. Die C—C-Bindungen sollen bei der Deformation der Molekel keine nennswerten Änderungen ihrer Länge erfahren, d. h., dass die Kraftkonstante der Dehnung der C—C-Bindungen sehr viel grösser sein soll als die der Biegung. In Wirklichkeit sind die Dehnungskonstanten für C—C-Bindungen um rund eine Zehnerpotenz grösser als die Biegungskonstanten. Es kann aber gezeigt werden, dass die C—C-Bindungen bei den hier in Frage kommenden Deformationen kaum beansprucht werden, so dass die oben gemachte Annahme trotzdem erfüllt wird.

2. Die potentielle Energie der Winkeländerung soll durch die folgende Formel gegeben sein:

$$U_1 = \frac{k_1}{2} (\Theta_1 - \Theta_1^{(0)})^2, \quad (3)$$

U_1 = Potentielle Energie, entsprechend dem Winkel,

k_1 = Biegungskraftkonstante,

Θ_1 = Winkel zwischen den C—C-Bindungen am Atom i,

$\Theta_1^{(0)}$ = Ruhewinkel. Diesen Winkel würden die C—C-Bindungen am Atom i im spannungsfreien Fall (offene Kette) einnehmen.

Mit Θ_2 als Parameter erhalten wir als Bedingung für die Gleichgewichtskonstellation (bei gegebenen C—C-Abständen):

$$dU = \sum_i k_1 (\Theta_1 - \Theta_1^{(0)}) \frac{d\Theta_1}{d\Theta_2} d\Theta_2 = 0. \quad (4)$$

3. Ein Teil der Grössen, die in Gleichung (4) eingehen, sind entweder bekannt oder ziemlich guten Schätzungen zugänglich. Es sind dies: die Ruhewinkel $\Theta_2^{(0)} = \Theta_3^{(0)} \approx 109,5^\circ$, sowie das Verhältnis der Kraftkonstanten k_3 und k_2 , für welches wir den Wert $k_2/k_3 = 0,6$ angenommen haben. Dieser Wert lässt sich unter der Annahme eines einfachen Valenzkraftpotentials und konstanter Biegungskraftkonstanten ableiten. Er wird ausserdem durch das Verhältnis der entsprechenden Biegungsfrequenzen im CHCl_3 und CH_2Cl_2 sowie $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ gut bestätigt. Hingegen sind Angaben über $\Theta_1^{(0)}$ und k_1 nur grössenordnungsmässig möglich, vor allem,

weil die Spannung am Kohlenstoffatom C_1 so ausserordentlich gross ist. Aus diesem Grund zogen wir es vor, nicht die Gleichgewichtskonstellation zu berechnen, sondern zweimal den Ruhewinkel $\Theta_1^{(0)}$ als Funktion von k_1 unter den Voraussetzungen zu ermitteln, dass wir für $\Theta_2 = 97^\circ$ und $\Theta_2 = 107^\circ$ ein Minimum der potentiellen Energie vorfinden.

4. Folgende Grössen wurden in die Gleichung (4) eingesetzt und diese dann für $\Theta_1^{(0)} = \Theta_1^{(0)}(k_1/k_2, \Theta_2)$ gelöst:

$$\Theta_2^{(0)} \text{ und } \Theta_3^{(0)} = 109,5^\circ; (k_3/k_2)^{-1} = 0,6.$$

Das Resultat ist in der kleinen Tab. c angegeben. Es bleibt nun nur noch übrig, zu entscheiden, welche der beiden Spalten den Erwartungen entspricht, und ob sich die andere, als ausserhalb dem Bereich des Möglichen liegend, verwerfen lässt.

Tabelle c.

Tabelle der Funktion $\Theta_1^{(0)} = \Theta_1^{(0)}\left(\frac{k_1}{k_2}, \Theta_2\right)$.

$\Theta_1^{(0)}$	k_1/k_2	
	$\Theta_2 = 97^\circ$	$\Theta_2 = 107^\circ$
55°	0,374	1,54
$57,5^\circ$	0,446	1,75
60°	0,552	2,02
$62,5^\circ$	0,725	2,44

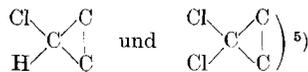
Ein Vergleich mit den symmetrischen Biegungsfrequenzen ergibt folgendes Bild (Tab. d): Die Frequenzerniedrigung, die sich beim Vergleich der Gruppenfrequenz des Methylen mit derjenigen der Methylen-Gruppe im Cyclopropan ergibt, entspricht einem Absinken der Biegekraftkonstante auf die Hälfte. Es ist leicht einzusehen, dass dies für unsere Berechnungen eine obere Grenze sein muss, da es sich bei der Deformation der Molekel nicht um ein total-symmetrisches Aufbiegen der Valenzen am Kohlenstoffatom 1 handelt, sondern ein Teil der Spannung durch das Nachgeben der C—H-Bindung aufgehoben wird. Wir schliessen daraus, dass nur die Werte für $\Theta_2 = 97^\circ$ den Erwartungen entsprechen. Die Grösse des Effektes, der durch das Nachgeben der C—H-Bindung verursacht wird, kann auf eine einfache Rechenweise ungefähr abgeschätzt werden. Dabei bedient man sich der gleichen Annahmen, die wir bereits für die Berechnung eines Näherungswertes für das Verhältnis k_2/k_3 gemacht haben, nämlich dass das Biegungspotential von der Form (3) ist, wobei wir allen k_1 (für alle Winkel um das Atom i) den gleichen Wert geben. Verkleinern wir den Winkel Θ_2 um den gegen $\Theta_2^{(0)}$ kleinen Betrag φ , so werden die vier Winkel C_1-C_2-H (zweimal) und C_3-C_2-H (zweimal) um den Wert $\frac{1}{4}\varphi$ vergrössert. Die kleine Änderung des Winkels $H-C_2-H$ wollen wir vernachlässigen. Es ergibt

sich bei dieser Deformation eine Änderung der potentiellen Energie um $\frac{1}{2}(\frac{5}{4}) \cdot h_2 \varphi^2$ und somit der Wert $(\frac{5}{4}) \cdot h_2$ für die Kraftkonstante k_2 des Winkels Θ_2 ¹⁾. Betrachten wir nun eine Verbiegung von Θ_1 um den gleichen Betrag φ , wobei diesmal die C—H-Bindung sich so einstellt, dass die potentielle Energie ein Minimum wird, so erhalten wir für diese den Wert $\frac{1}{2}(\frac{5}{6}) \cdot h_1 \cdot \varphi^2$ und für die Kraftkonstante k_1 den Wert $(\frac{5}{6}) \cdot h_1$. Das Verhältnis k_1/k_2 ergibt sich somit zu $0,7 \cdot h_1/h_2 = 0,7 \cdot 0,6^2 \approx 0,4$.

Tabelle d.
Biegungsfrequenzen und Kraftkonstanten³⁾

Gruppe	Verbindung	Frequenz cm^{-1}	Relative Kraftkonstante ⁴⁾
	Paraffine	1450	1,0
	Cyclopropan	1070 1027	0,55 0,50
	Äthylenoxyd	1120 1153	0,60 0,63
	Äthylen	1100	0,58

Dass diese Berechnung für den Wert $k_1/k_2 = 0,4$ den Ruhewinkel $2 \Theta_1^{(0)} \approx 112^\circ$ in sehr guter Übereinstimmung mit Messungen an Cyclopropan-Derivaten (nämlich



aufweist, dürfte in Anbetracht der sehr groben Näherungen der vorliegenden Abschätzung ein Zufall sein.

VII. In der Fig. 3 sind die theoretischen Kurven abgebildet, die für eine Reihe von Modellen nach der Formel (2) berechnet wurden. Die Parameter dieser Modelle sind in der Tab. b (Abschnitt IV) zusammengestellt⁶⁾.

Die ersten drei theoretischen Kurven I, II und III zeigen, dass trotz beträchtlicher Unterschiede im Parameter Θ_2 diese Kurven

¹⁾ Bezieht man die Änderung des Winkels H—C₂—H in die Berechnungen ein, so erhält man für k_2 den Wert $6/5 h_2$.

²⁾ Dieser Wert entstammt dem vorhergehenden Abschnitt.

³⁾ G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, New York 1949.

⁴⁾ Die Biegunskraftkonstante wurde für die Gruppenfrequenz in der Reihe der Paraffine willkürlich gleich 1,0 gesetzt.

⁵⁾ Siehe Fussnote ¹⁾, Seite 1388.

⁶⁾ Betreffend die Kurven G' und H' der Fig. 3, siehe weiter unten.

einander ausserordentlich ähnlich sind¹⁾). Insbesondere ist die Gruppierung der Hauptmaxima und die Anordnung der schwächeren Maxima und Minima die gleiche. Auch solche Extrema, die eine Aufspaltung aufweisen (Doppelmaximum oder Doppelminimum), zeigen kaum eine wesentliche Änderung in Funktion des Winkels Θ_2 . Trotzdem ist es natürlich möglich, eine Bestimmung von Θ_2 auf Grund von feineren Einzelheiten vorzunehmen.

Aus den Kurven A bis und mit O ersieht man, dass die Kurven für $\Delta = 0,00 \text{ \AA}$ und $0,04 \text{ \AA}$ fast keinen Unterschied erkennen lassen. Dagegen sind die Kurven für $\Delta = 0,07 \text{ \AA}$ weit weniger befriedigend²⁾, und eine noch grössere Aufspaltung ist sicher nicht mehr mit den experimentellen Kurven vereinbar.

Eine solche Aufspaltung der C—C-Bindungslängen ist auch auf Grund bereits bekannter Tatsachen nicht zu erwarten. Ein Wert $\Delta = 0,04 \text{ \AA}$, wie er a priori zu erwarten ist, wenn man für die Länge der C—C-Bindungen im Cyclopropan-Ring $1,50 \text{ \AA}$, für diejenige der restlichen C—C-Bindungen $1,54 \text{ \AA}$ einsetzt, führt in Verbindung mit einem Winkel $\Theta_2 = 97^\circ \pm 2^\circ$ zu einer guten Übereinstimmung zwischen beobachteten und theoretischen Kurven. Dabei ist die Fehlergrenze dadurch bedingt, dass man gleichzeitig die Maxima 6 und b einerseits, sowie c, d, 8 und 9 andererseits denjenigen der visuell ermittelten Kurven so weit wie möglich angleichen will. Diese letzteren Kurven stimmen untereinander bis zum Wert $q = 70$ sehr gut überein, und sie passen auch bis zu diesem Wert gut auf die Kurve H. Bei höheren Werten von q ist die Übereinstimmung nur noch in grossen Zügen als gut zu bezeichnen. Ausserdem verlangt die Gruppe der Merkmale b und d, dass der Winkel Θ_2 kleiner oder gleich 97° sei, während andere Einzelheiten, wie zum Beispiel die Schulter aussen am Maximum 9, nur mit einem Winkel, der grösser als 97° ist, vereinbar sind. Schliesslich passen theoretische und visuelle Kurven in der Gegend des Minimums 8 nicht gut aufeinander.

Eine Verbesserung kann nun offensichtlich nicht durch eine Variation der bis jetzt berücksichtigten Parameter erreicht werden, wenn man sich innerhalb jenes Bereiches des Parameterraums bewegen will, der durch die Abstandsstatistik und durch die Beschränkung auf die Gegend um $\Theta_2 = 97^\circ$ gegeben ist. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Temperaturfaktoren genauer untersucht.

Es ist möglich, dass der Temperaturkoeffizient der langen C...C-Abstände, der in den Modellen A bis und mit O jeweils gleich

¹⁾ Vgl.: Abschnitt IV und Fig. 4.

²⁾ Bei den Kurven mit $\Delta = 0,07 \text{ \AA}$ ist vor allem die Aufspaltung zwischen dem Maximum 6 und der Schulter b zu deutlich, und für keinen Wert des Winkels Θ_2 können die beiden Merkmale 8 und d einerseits und Maximum 9 andererseits gleichzeitig mit den visuell ermittelten Kurven in Einklang gebracht werden.

Null gesetzt wurde, einen Wert von rund 10^{-3} annehmen kann¹⁾. Im Gegensatz dazu sind die bisher verwendeten Temperaturkoeffizienten für die langen C···H-Abstände eher ein wenig zu gross, da die C—H-Bindungen mit diesen Abständen fast kollinear sind.

Es wurden deshalb zwei zusätzliche Modelle G' und H' mit genau den gleichen Abständen und Winkeln berechnet, wie sie in den Modellen G und H Verwendung fanden, wobei diesmal die folgenden Temperaturkoeffizienten angenommen wurden: $1,01 \cdot 10^{-3}$ für die C···C-Abstände und $3,4 \cdot 10^{-3}$ für alle langen C···H-Abstände mit Ausnahme derer, die einen Längenwert von rund $3,37 \text{ \AA}$ aufweisen. Für diese wurde ein Temperaturkoeffizient von $1,8 \cdot 10^{-3}$ angenommen.

Diese so berechneten Kurven G' und H' sind in der Gegend des Minimums 8 den visuellen Kurven viel ähnlicher als die Kurven G und H, weisen aber immer noch nicht die ganze beobachtete Schärfe des Maximums 8 auf. Die Merkmale c und d der Kurve G' stimmen fast vollkommen mit den beobachteten überein, und im allgemeinen ist die Übereinstimmung auch in den feineren Details auf dem Gebiet der gesamten Kurve sehr gut. Einzig die Darstellung der Maxima 4 und 6 ist in der Kurve H besser. Es ist aber schwer zu entscheiden, ob diese kleinen Unterschiede von Bedeutung sind. Die gewählten Temperaturkoeffizienten sind für die C···C-Abstände sicher zu gross ausgefallen, für die Abstände C···H hingegen zu kleine, so dass ein Modell zwischen H einerseits und G' und H' andererseits dem wahren Tatsachenverhalt wohl am nächsten kommt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für eine Aufspaltung der Abstände zwischen gebundenen Kohlenstoffatomen von $0,04 \text{ \AA}$ der Winkel $\theta_2 = 96\frac{1}{2}^\circ$ als bester Wert angenommen werden kann. Die Fehlergrenze beträgt etwa $\pm 2^\circ$. In den Tab. e und f sind diese Resultate zusammengefasst, wobei sich die Tab. e auf das Modell H, die Tab. f auf die Modelle G' und H' bezieht.

Der Massfaktor q/q_0^2 , das heisst derjenige Wert, mit dem man die q-Werte der Maxima und Minima der visuellen Kurven multiplizieren müsste, um den Mittelwert der Grössen $q_{\text{ber.}}/q_{\text{beob.}}$ auf 1,000 zu normieren, beträgt: Für H 1,003, für G' 0,998 und für H' 0,999. Daraus ergeben sich für die C—C-Abstände:

Modell H: C—C _{Cyclopropan-Ring}	1,50 ₅
C—C	1,54 ₅
Modell G': C—C _{Cyclopropan-Ring}	1,49 ₇
C—C	1,53 ₇
Modell H': C—C _{Cyclopropan-Ring}	1,49 ₈
C—C	1,53 ₈

Die Fehlergrenzen betragen hier $\pm 0,02 \text{ \AA}$, vor allem bedingt durch die Unsicherheit in der Bestimmung des Winkels θ_2 .

¹⁾ Die Temperaturkoeffizienten beziehen sich auf den Faktor $\exp -as^2$ und nicht auf $\exp -aq^2$.

²⁾ Vgl. Tab. e, letzte Zeile.

Tabelle c.

Vergleich der berechneten und beobachteten q-Werte für das Modell H.

Max.	Min.	q			1000 q _{ber.} /q _{beob.} ¹⁾		
		Modell H	E. H.	V. S.	E. H.	V. S.	
1	1	6,8	7,6	6,6	(895)	(1030)	
		10,9	10,6	10,3	(1028)	(1058)	
2	2	14,4	14,6	13,9	(986)	(1036)	
		18,8	18,8	18,6	1000	1011	
3	3	23,2	23,2	22,6	1000*	1027*	
		28,1	27,2	27,7	1033*	1014*	
4	4	33,5	33,3	33,6	1006	997	
		36,9	36,6	36,4	1008	1014	
5	5	38,9	40,0	38,8	973	1003	
		43,2	43,7	43,5	989*	993*	
6	6	48,7	49,0	48,3	994*	1008*	
		54,7	53,6	53,3	1021	1026	
7	7	63,7	64,6	63,5	986*	1003*	
		68,6	68,3	68,8	1004*	997*	
8	8	74,2	74,6	74,6	995	995	
		83,1	82,0	82,2	1013	1012	
9	9	88,3	89,0	87,7	992*	1007*	
		94,0	93,6	94,4	1004*	996*	
10	10	102,3	102,3	100,0	1000	1023	
		108,3	107,8	109,1	1005	993	
Mittelwert ²⁾				{	a ₁₇	1.001	1.007
					d ₁₇	0.0096	0.0093
Mittelwert aus den mit (*) bezeichneten Werten ³⁾				{	a ₈	1.000	1.006
					d ₈	0.0100	0.0084
Bester Wert q/q ₀ ⁴⁾						1.003	

VIII. Als Abschluss der vorliegenden Arbeit soll nun die durch Elektronenbeugung ermittelte Struktur des Nor-tricyclens mit physikalischen Daten, welche diese Molekel betreffen, in Zusammenhange gebracht werden.

Ein Vergleich der interatomaren Abstände im Nor-tricyclen mit entsprechenden Atomabständen in andern Kohlenwasserstoffen ergibt, dass keine Abweichungen von der Norm festgestellt werden

¹⁾ q_{ber.} = q-Wert des betreffenden Maximums oder Minimums in der Kurve H. q_{beob.} = q-Wert des betreffenden Maximums oder Minimums in der visuell ermittelten Kurve.

²⁾ a₁₇ bedeutet den Mittelwert aus den 17 Werten 1000 q_{ber.}/q_{beob.}, die nicht eingeklammert sind. d₁₇ ist die mittlere Abweichung.

³⁾ Den Werten a₈ und d₈ kommt die gleiche Bedeutung wie a₁₇ und d₁₇ zu, nur beziehen sie sich einzig auf die mit einem (*) versehenen Grössen.

⁴⁾ Siehe Text: Abschnitt VII. Berechnet aus den Werten E.H. und V.S.

Tabelle f.

Vergleich der berechneten und beobachteten q-Werte für die Modelle G' und H'.

Max.	Min.	10 ⁵ /q		q		1000 q _{ber.} /q _{beob.}			
		E.H.	V.S.	G'	H'	E.H.		V.S.	
						G'	H'	G'	H'
1	1	13160	1515	6,8	6,8	(895)	(895)	(1030)	(1030)
		9433	9709	11,1	11,0	(1047)	(1038)	(1078)	(1068)
2	2	6849	7194	14,5	14,5	(993)	(993)	(1043)	(1043)
		5319	5376	18,6	18,7	989	995	1000	1005
3	3	4310	4421	23,0	23,1	991*	996*	1018*	1022*
		3676	3610	28,1	28,1	1033*	1033*	1014*	1014*
4	4	3003	2976	34,1	33,8	1024	1015	1015	1006
		2732	2747	37,0	36,4	1011	994	1016	1000
5	5	2500	2577	38,9	38,6	972	965	1002	995
		2288	2299	43,1	43,3	986*	991*	991*	995*
6	6	2041	2070	48,4	48,7	988*	994*	1002*	1008*
		1865	1876	55,5	55,2	1035	1029	1041	1036
6	6			57,5	57,7				
				59,3	59,7				
7	7	1548	1575	63,3	63,5	980*	983*	997*	1000*
		1464	1453	68,0	68,3	996*	1000*	988*	992*
8	8	1340	1340	75,0	74,7	1005	1001	1005	1001
		1220	1217	82,7	82,3	1009	1004	1006	1002
9	9	1124	1140	88,1	88,3	990*	992*	1004*	1007*
		1068	1059	94,5	95,0	1009*	1015*	1001*	1006*
10		978	1000	102,2	101,8	999	995	1022	1018
					a ₈ ¹⁾	0,996 ₆	1,000 ₅	1,001 ₉	1,005 ₅
					d ₈	0,011 ₆	0,011 ₇	0,007 ₁	0,005 ₈

können. Der C—C-Abstand im Dreiring steht im Einklang mit denjenigen Abständen, die in anderen Cyclopropan-Derivaten gefunden wurden²⁾: er beträgt ungefähr 1,495 Å. Immerhin ist nicht ausgeschlossen, dass er im Nor-tricyclen wegen der zusätzlichen Spannung an den Kohlenstoffatomen (1) etwas kürzer ist. Dabei würden die andern C—C-Abstände (C₁—C₂ und C₂—C₃) einen normalen Wert von 1,54 Å aufweisen. Als letzte Alternative ist auch eine bedeutende Verkürzung des C—C-Abstandes im Dreiring möglich, wenn man annimmt, dass die restlichen Abstände zwischen Kohlenstoffatomen aus ähnlichen Gründen wie im Cyclo-butan einen grösseren Wert aufweisen. Immerhin sind solche Aufspaltungen Δ in den Werten der C—C-Abstände durch die Resultate der Elektronenbeugungsversuche auf den Wert Δ ≈ 0,07 Å limitiert.

In der im Abschnitt I zitierten Arbeit von *Roberts, Trumbull, Bennett und Armstrong* wird berichtet, dass die Solvolyskonstante

¹⁾ Siehe Fussnote ³⁾ zur Tabelle e.

²⁾ Siehe Fussnote ¹⁾, Seite 1388.

des Nor-tricycyl-bromids relativ zu den Konstanten anderer alicyclischer Bromide sehr klein ausfällt und speziell ein Vergleich mit Verbindungen, welche die Cyclopropylcarbonyl-Gruppierung enthalten, auf eine unerwartete Reaktionsträgheit des Nor-tricycyl-bromids hinweist. Die Autoren führen diese Erscheinung auf eine sterische Hinderung der Hyperkonjugation zwischen den leeren p-Eigenfunktionen und dem Kohlenstoff-Dreiring im Nor-tricycyl-Kation zurück.

Im Zusammenhang mit dieser Erklärung sei auf folgenden Umstand hingewiesen: Wenn Nor-tricycyl-bromid durch Abspalten eines Brom-Anions in das Nor-tricycyl-Kation übergeht, so ändert sich die Hybridisierung der Eigenfunktion am Kohlenstoffatom 2 von einem sp^3 Hybrid zu einem sp^2 Hybrid, für das der Winkel $\Theta_2 = 97^\circ$ viel ungünstiger ist, als für den sp^3 Hybrid. Unter der Annahme, dass die Winkel zwischen den Richtungen maximaler Bindungsstärke der Eigenfunktionen in beiden zur Diskussion stehenden Hybriden auch bei Winkeländerungen des Winkels Θ_2 erhalten bleiben (was dem Auftreten von „bananabonds“ gleichkommt), findet man¹⁾, dass im ersten Fall S^2 von seinem Maximalwert 4,000 (für eine sp^3 Eigenfunktion) auf den Wert 3,964 sinkt, im zweiten Fall (sp^2 Eigenfunktion) vom Maximalwert 3,964 auf 3,849. Dies entspricht bei einer Bindungsenergie von 58,6 kcal/Mol der C—C-Bindung einer Spannungsenergie von 1 kcal/Mol für den sp^3 Hybrid und von 3 kcal/Mol für den sp^2 Hybrid. Mit anderen Worten, die Aktivierungsenergie für die Abspaltung eines Brom-Anions ist im Falle des Nor-tricycylbromids um 2 kcal/Mol höher als in entsprechenden spannungsfreien Alkylbromiden. Ob zu diesen 2 kcal/Mol noch etwa 1 bis 2 kcal/Mol für die im Nor-tricycyl-kation ungünstige Stellung der an C_1 , C_2 und C_3 gebundenen Wasserstoffatome zugezählt werden müssen, ist schwer zu entscheiden, da ein seitliches Ausweichen der C—H-Bindung wahrscheinlich ist²⁾. Hingegen hat das Kation keine Möglichkeit, die Spannung am C_2 um einen merklichen Betrag zu vermindern.

Zusammenfassend kann man diese Effekte in der Terminologie *Brown's* als „I-strain“ bezeichnen³⁾. Dabei entspricht der erste Punkt der obigen Diskussion dem „I-strain“ der 3- und 4-gliedrigen Ringe und der zweite in gewissem Sinne den Argumenten für 6-gliedrige Ringe⁴⁾. Inwieweit dieser Effekt und die weiter oben erwähnte verhinderte Hyperkonjugation einzeln oder gemeinsam für die beobachtete Reaktionsträgheit verantwortlich zu machen sind, lässt sich an Hand der wenigen bekannten Daten noch nicht entscheiden.

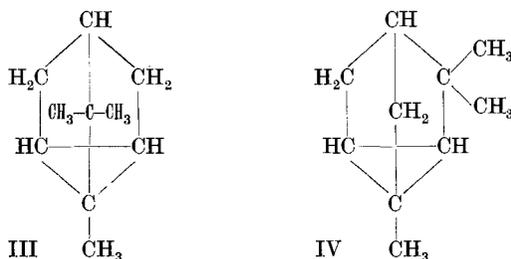
¹⁾ S ist der radiusunabhängige Teil der Eigenfunktion ψ , die den betreffenden Zustand beschreibt. $\psi = S(\varphi, \theta) \cdot R(\varrho)$. Siehe: *L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca (New York) 1945.*

²⁾ Vgl. *K. S. Pitzer, Science 101, 672 (1945).*

³⁾ *H. C. Brown & M. Gerstein, Am. Soc. 72, 2926 (1950).*

⁴⁾ *H. C. Brown, R. S. Fletcher & R. B. Johannesen, Am. Soc. 73, 212 (1951).*

Schliesslich sollen noch thermische Daten, die zwar nicht Nor-tricyclen selbst, sondern dessen Trimethyl-Derivate Cyclen (III) und Cyclo-fenchen (IV) betreffen, besprochen werden.



Die von *Roth & Oestling* gemessenen Verbrennungswärmen¹⁾, sowie Schmelz- und Siedepunkte, Kryoskopische Konstante und Bildungsenthalpien sind in Tab. g zusammengestellt.

Tabelle g.
Thermische Daten für Cyclen und Cyclofenchen.

	Cyclen (III)	Cyclofenchen (IV)
Bruttoformel .	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆
Verbrennungsenergie ²⁾ . .	- 1466,8 kcal/Mol = ΔE _{verbr.} (s)	- 1468,8 kcal/Mol = ΔE _{verbr.} (l)
Verbrennungsenthalpie ²⁾ . .	- 1469,1 kcal/Mol = ΔH _{verbr.} (s)	- 1471,1 kcal/Mol = ΔH _{verbr.} (l)
Schmelzpunkt ²⁾	62,5—68°C	
Siedepunkt ²⁾ .	152°C (740 mm Hg)	144°C (760 mm Hg)
Kryoskopische Konstante ³⁾ .	35,9°C/Mol	
Bildungsenthalpie ⁴⁾ .	- 18,4 kcal/Mol = ΔH ₀ (s)	- 16,4 kcal/Mol = ΔH ₀ (l)
Bildungsenthalpie ΔH ₀ (g) ⁵⁾	- 7,4 kcal/Mol	- 7,4 kcal/Mol

¹⁾ *W. A. Roth & G. J. Oestling*, B. **46**, 309, 312 (1913).

²⁾ Alle diese Daten wurden der Arbeit von *W. A. Roth & G. J. Oestling*, B. **46**, 309 (1913), entnommen und beziehen sich auf die von diesen Autoren verbrannten Proben. Für neuere Bestimmungen von Schmelz- und Siedepunkten vgl.: *Elsevier's Encyclopaedia* (III) **13**, 1043.

³⁾ *Pirsch*, B. **66**, 1694 (1933).

⁴⁾ Diese Werte wurden aus der Verbrennungsenthalpie nach der üblichen Methode berechnet. (ΔH₀(CO₂(g)) = - 94,5 kcal/Mol; ΔH₀(H₂O(l)) = - 68,38 kcal/Mol).

⁵⁾ Die Korrekturen auf den Gaszustand mussten, da Messungen der Schmelz- und Verdampfungsenthalpien nicht vorliegen, abgeschätzt werden. Auf Grund der hohen kryoskopischen Konstante wurden für die Schmelzenthalpie nur 2 kcal/Mol — Analogie mit anderen, frei im Gitter rotierenden Kugelmolekeln — angenommen. Die Verdampfungsenthalpie wurde mittels der *Trouton'schen* Regel aus den bekannten Siedepunkten berechnet (S_{verd.} = 22 Entropie-Einheiten/Mol).

Da die Verbindungen III und IV die gleiche Zahl von C—C- und C—H-Bindungen aufweisen und ausserdem noch die gleiche Anzahl primärer, sekundärer, tertiärer und quaternärer C-Atome besitzen, ergibt sich für beide die gleiche berechnete Bildungsenthalpie von $-46,6$ kcal/Mol. Man verwendet zu dieser Berechnung, gemäss der folgenden Zusammenstellung, die *Pauling'schen* Bindungs- und Dissoziationsenthalpien¹⁾ und die entsprechenden Inkremente für tertiäre und quaternäre Kohlenstoffatome²⁾):

	kcal/Mol
12 C—C-Bindungen à $-58,6$ kcal/Mol	= - 703,2
16 C—H-Bindungen à $-87,3$ kcal/Mol	= - 1396,8
3 tertiäre C-Atome: Inkrement je $-1,5$ kcal/Mol ²⁾	= - 4,5
2 quaternäre C-Atome: Inkrement je -4 kcal/Mol ²⁾	= - 8,0
2 tertiäre C-Atome in einem Cyclopropan-Ring: Inkrement je $-1,4$ kcal/Mol ³⁾	= - 2,8
1 quaternäres C-Atom in einem Cyclopropanring: Inkrement $-1,5$ kcal/Mol ³⁾	= - 1,5
10 C-Atome (C Diamant \rightarrow C(g)) à $124,3$ kcal/Mol	= + 1243,0
16 H-Atome ($\frac{1}{2}$ H ₂ \rightarrow H (g)) à $51,7$ kcal/Mol	= + 827,2
	= - 46,6 kcal/Mol

Vergleicht man diese berechnete Bildungsenthalpie mit der experimentell für Cyclen und Cyclofenchen bestimmten, so zeigt sich, dass diese beiden Verbindungen — und somit auch das Nor-tricyclen — eine Spannungsenergie vom folgenden Betrag aufweisen:

Spannungsenergie: $H_0(g)_{\text{exp.}} - H_0(g)_{\text{ber.}} = -7,4$ kcal/Mol $- (-46,6$ kcal/Mol) = $39,2$ kcal/Mol.

Diese Spannungsenergie kann wie folgt mit der Struktur des Nor-tricyclens in Zusammenhang gebracht werden:

1. Spannungsenergie des Cyclopropan-Rings	29,1 kcal/Mol
2. Spannungsenergie der übrigen Winkel	16,6 kcal/Mol
	45,7 kcal/Mol

Zu 1.: Dieser Wert wurde aus der bekannten Verbrennungswärme des Cyclopropan⁴⁾ berechnet, wobei die Werte $-87,3$ kcal/Mol und $-58,6$ kcal/Mol für die Bindungsenthalpien der C—H- und C—C-Bindung verwendet wurde.

Zu 2.: Dieser Wert kann aus den Werten für die Winkel im Nor-tricyclen, wie sie in dieser Arbeit bestimmt wurden, und mit Hilfe der im Abschnitt VI entwickelten For-

¹⁾ *L. Pauling*, Nature of the Chemical Bond, Ithaca (New York) 1945.

²⁾ *F. D. Rossini*, Chem. Rev. **27**, 1 (1940).

³⁾ *S. Sunner*, Combustion Calorimetry applied to Organo-Sulfur Compounds, Diss. Universität Lund (1949), Tab. 23, S. 79. Aus den dort angegebenen Werten für die Bildungsenthalpien von Äthylensulfid und aller Mono-, Di-, Tri- und Tetra-methyl-äthylensulfide im Gaszustand können diejenigen Inkremente berechnet werden, die der zusätzlichen Stabilisierung dieser Verbindungen durch Methylsubstitution Rechnung tragen. Dabei ergibt sich für cis-Dimethyl-äthylensulfid ein Inkrement von $5,5$ kcal/Mol pro quaternäres C-Atom. In der obenstehenden Zusammenstellung wurden für die Inkremente der C-Atome im Cyclopropan-Ring diese Werte verwendet, wobei stets die Differenz gegenüber der gewöhnlichen Korrektur angegeben wurde (siehe Fussnote ²⁾).

⁴⁾ *J. W. Knowlton & F. D. Rossini*, J. Research. Nat. Bur. Standards **43**, 113 (1949).

meln berechnet werden, wenn man für die Biegunskraftkonstante des C—CH₂—C-Winkels den empirischen Wert von 35 cal/Mol Grad² verwendet:

$$3 \frac{0,035}{2} 1,6 (116 \frac{1}{2} - 109 \frac{1}{2})^2 + (97 - 109 \frac{1}{2})^2 + 0,4 \left(\frac{141 - 112}{2} \right)^2 = 16,6 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Übereinstimmung zwischen der so ermittelten Spannungsenergie des Nor-tricyclens und dem oben aus den thermischen Daten berechneten Wert muss als befriedigend angesehen werden.

Der eine von uns (*E. H.*) dankt der *Rockefeller Foundation* in New York, die durch die Gewährung eines Fellowships die vorliegende Arbeit ermöglicht hat. Ausserdem möchten wir Herrn *E. Goldish* für seine tatkräftige Unterstützung und Herrn Prof. *V. Prelog* für die Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes unseren besten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Durch die Elektronenbeugungsversuche am gasförmigen Nor-tricyclen wurde für diese Verbindung die Konstitutionsformel I bewiesen und die Geometrie der Molekel festgelegt. Thermische und chemische Eigenschaften von Derivaten dieser Verbindung wurden, gestützt auf die Strukturanalyse, diskutiert.

Die vorliegende Arbeit bildet den Beitrag Nr. 1670 aus den:

Gates and Crellin Laboratories of Chemistry,
California Institute of Technology,
Pasadena, California.
Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

174. Versuche zur quantitativen Erfassung der bei der Resorption von Neutralfett eintretenden Spaltung¹⁾

von **Karl Bernhard, Heribert Wagner und Günther Ritzel.**

(28. IV. 52.)

Die Vorgänge, die sich bei der Resorption der nach erfolgter Verdauung chemisch zumeist bereits stark veränderten Nahrungsbestandteile abspielen, sind der Erforschung nicht leicht zugänglich.

Wir haben in früheren Arbeiten²⁾ die Aufnahme von Lipiden durch den Darm geprüft und darauf hingewiesen, dass seine synthetischen Leistungen dabei nicht unberücksichtigt bleiben dürfen³⁾. *Bernhard & Bullet*⁴⁾ fanden bei Untersuchungen unter

¹⁾ Teilweise vorgetragen in der Sitzung der Naturforschenden Gesellschaft Basel am 21. November 1951.

²⁾ *K. Bernhard*, *Helv. physiol. pharmacol. acta* **6**, 826 (1948).

³⁾ *K. Bernhard, E. Schläpfer & S. Wilk*, *Helv. physiol. pharmacol. acta* **7**, 189 (1949).

⁴⁾ *K. Bernhard & F. Bullet*, *Helv.* **30**, 1784 (1947).