

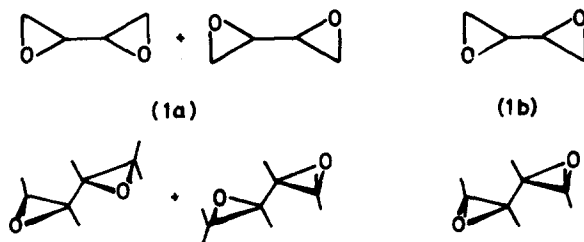
ÜBER DIE ROTATIONSISOMERIE VON BUTADIENDIEPOXID

W. Lüttke und A. de Meijere

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received 23 June 1966)

Butadiendiepoxyd ist eine dem Bicyclopropyl strukturanaloge und iso-elektronische Verbindung. Alle drei Stereoisomeren, D(-)-, L(+)- (1a) und meso-Form (1b), wurden erstmalig von P. W. Feit¹⁾ rein dargestellt. Wir haben das D(-)- (1a) und das meso-Butadiendiepoxyd (1b) analog wie das Bicyclopropyl²⁾ im Hinblick auf ihre Rotationsisomerie schwingungsspektroskopisch untersucht³⁾.



Im IR-Spektrum des flüssigen D(-)-Butadiendiepoxyds treten mehrere Banden auf, die im Spektrum der kristallinen Verbindung fehlen. Diese Erscheinung entspricht der beim Bicyclopropyl beobachteten²⁾ und beweist, daß in der Flüssigkeit mehrere Rotamere miteinander im Gleichgewicht stehen, während im Kristall nur eine Form existiert. Ob das im Kristall vorliegende Rotamere die s-trans-Form ist, kann in diesem Falle aus einem Vergleich des IR-Kristallspektrums mit dem Raman-Spektrum nicht geschlossen werden, weil auch die s-trans-Form kein Symmetriezentrum, sondern wie alle anderen denkbaren Rotameren dieses Moleküls als einziges Symmetrieelement eine zweizählige Achse besitzt (Punktgruppe C_2). Dementsprechend koinzidieren die meisten Banden des IR-Kristall-

spektrums mit Banden im Raman-Spektrum der Flüssigkeit ⁴⁾.

Das Verschwinden einiger Linien des IR-Flüssigkeitsspektrums beim Übergang zum Kristallspektrum ist überraschend, weil das im Kristall vorliegende Rotamere in jedem Falle die gleiche Symmetrie und damit gleich viele IR-aktive Schwingungen (nämlich 30) besitzt wie jedes der in der Flüssigkeit nebeneinander möglichen Rotameren. Es ist nur so zu erklären, daß einige Schwingungen der in der Flüssigkeit zunächst auftretenden Form auf Grund der unterschiedlichen Geometrie andere Frequenzen haben als die entsprechenden Schwingungen des im Kristall allein vorliegenden Rotameren.

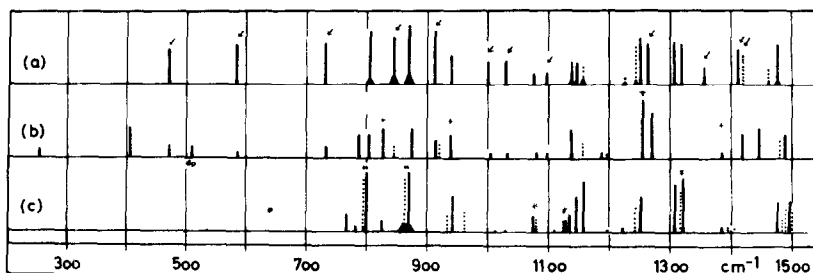


ABBILDUNG 1

Strichdiagramme der Schwingungsspektren des meso-Butadiene diepoxids im Bereich 1500 bis 300 cm^{-1} .

- a) IR-Spektrum der Flüssigkeit
- b) Raman-Spektrum der Flüssigkeit
- c) IR-Spektrum der kristallisierten Verbindung.

Erklärungen: Höhe der Linien proportional der Intensität
 Schultern
 Mit / bezeichnete Banden des IR-Flüssigkeitsspektrums treten im Kristallspektrum nicht auf.
 Mit * bezeichnete Banden des IR-Kristallspektrums sind gegenüber dem Flüssigkeitsspektrum aufgespalten ⁸⁾.
 Mit + bezeichnete Banden des Raman-Flüssigkeitsspektrums koinzidieren mit Banden des IR-Kristallspektrums.

Im IR-Spektrum des meso-Butadiendiepoxids tritt beim Übergang vom flüssigen zum kristallinen Zustand eine wesentlich stärkere Abnahme der Bandenzahl ein als bei der D(-)-Verbindung (siehe Abb.). Das Spektrum des festen meso-Butadiendiepoxids ist ähnlich bandenarm wie das des festen Bicyclopropyls²⁾; das deutet darauf hin, daß auch dies Molekül im Kristall in einer zentrosymmetrischen Form vorliegt. Die Gegenüberstellung des IR-Kristallspektrums und des Raman-Flüssigkeitsspektrums⁵⁾ zeigt, daß für die feste Verbindung das Alternativverbot erfüllt ist (siehe Abb.); die vier Linien des Raman-Flüssigkeitsspektrums (in Abb. 1 mit + bezeichnet), welche mit Linien des IR-Kristallspektrums koinzidieren, gehören möglicherweise zu Schwingungen des in der Flüssigkeit zusätzlich auftretenden Rotameren; diese Koinzidenzen können daher als zufällig betrachtet werden. Danach existiert das meso-Butadiendieoxid im Kristall ausschließlich in der zentrosymmetrischen s-trans-Form (Punktgruppe $C_1 = S_2$)⁶⁾, für die von den insgesamt 30 Grundschwingungen nur 15 IR-aktiv, die anderen 15 Raman-aktiv sind⁷⁾.

Das in der Flüssigkeit mit der s-trans Form in Gleichgewicht stehende Rotamere hat kein Symmetriezentrum, denn die im IR-Flüssigkeitsspektrum zusätzlich auftretenden Banden dieser Form (in Abb. 1 mit einem kleinen Pfeil bezeichnet) koinzidieren fast alle mit Linien des Raman-Spektrums. Dieses Rotamere ist höchstwahrscheinlich eine symmetrieloze gauche-Form (Punktgruppe C_1), da die s-cis Form wegen der in ihr auftretenden maximalen H...H-van der Waals-Wechselwirkung energetisch ungünstiger sein sollte als sämtliche anderen Konformeren.

Literaturhinweise und Anmerkungen

- 1) P. W. Feit, Chem. Ber., 93, 116 (1960)
- 2) W. Lüttke, A. de Meijere, H. Wolff, H. Ludwig und H. -W. Schrötter, Angew. Chem., 78, 141 (1966)
- 3) Proben der reinen Isomeren wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. P. W. Feit, Kopenhagen, zur Verfügung gestellt.
- 4) Die Raman-Spektren hat freundlicherweise Herr Dr. E. Ziegler, MPI für Kohleforschung, Mülheim / Ruhr, gemessen.
- 5) Ein Raman-Spektrum der kristallinen Substanz stand nicht zur Verfügung
- 6) Feit¹⁾ hat die Projektionsformeln der stereoisomeren Butadiendiepoxide nicht richtig zugeordnet. Er hat die Formel 1b, welche ein zentrosymmetrisches Molekül darstellt, für das D, L-Antipodenpaar angegeben.
- 7) K. W. F. Kohlrusch, "Der Smekal-Raman-Effekt", Ergänzungsband, Springer-Verlag, Berlin 1938.
- 8) Derartige Bandenaufspaltungen im IR-Spektrum einer Substanz beobachtet man häufig beim Übergang vom flüssigen zum kristallinen Zustand. Die verschiedenen Ursachen dafür sind diskutiert bei: H. H. Perkampus, E. Baumgarten, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67, 16 (1963) und bei W. Vedder, D. F. Hornig, Adv. in Spectroscopy 2, 189 (1961)