

ROTATIONSISOMERIE UND KONJUGATION IM VINYL-CYCLOPROPAN—EINE ELEKTRONENBEUGUNGS- UNTERSUCHUNG DES FREIEN MOLEKÜLS IN DER GASPHASE*

A. DE MEJERE und W. LÜTTKE

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received in Germany 11 September 1968; Received in the UK for publication 19 September 1968)

Zusammenfassung—Durch Elektronenbeugungsuntersuchungen an gasförmigem Vinylcyclopropan werden die Strukturdaten und die Konformationen des Moleküls bestimmt. Es liegt bei Raumtemperatur in einem Gleichgewicht zwischen $75 \pm 6\%$ *s-trans*- und $25 \pm 6\%$ *gauche*-Form vor. Der Enthalpieunterschied zwischen den beiden Rotameren beträgt $\Delta G^{293} = -1.1 \pm 0.2$ kcal/Mol.

Abstract—The molecular structure and the rotational isomerism of gaseous vinylcyclopropane has been determined by electron diffraction measurements. At room temperature the compound exists as an equilibrium mixture of $75 \pm 6\%$ *s-trans* and $25 \pm 6\%$ *gauche*-form. The enthalpy difference between the rotamers is $\Delta G^{293} = -1.1 \pm 0.2$ kcal/mole.

Die innere Rotation um eine Einfachbindung zwischen zwei sp^3 -hybridisierten C-Atomen ist bekanntlich durch eine dreizählige† Potentialkurve zu beschreiben: Bei 1,2-disubstituierten Äthanderivaten wie z.B. n-Butan stehen in gasförmiger und flüssiger Phase eine *s-trans*- und zwei energiegeliche *gauche*-Formen im Gleichgewicht.¹ Für die $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ Einfachbindung im Butadien-1,3 ist ein anderes Verhalten postuliert worden. Aston und Szasz² haben aus thermodynamischen Daten geschlossen, dass das Butadien-1,3 ausser in der *s-trans*- noch in einer zweiten, um 2.5 kcal/Mol energiereicheren Konformation existiert, und haben eine zweizählige Torsionspotentialkurve (mit Minima für die *s-trans*- und die *s-cis*-Form) angegeben. Obwohl bisher noch durch keine physikalische Methode experimentell bewiesen werden konnte, dass die *s-cis*-Form wirklich die zweite stabile Konformation des Butadiens darstellt und obwohl deshalb hieran noch Zweifel bestehen müssen, erscheint es plausibel, für dieses Molekül doch eine zweizählige Torsionspotentialkurve anzunehmen: Jedenfalls ist die Überlappung zwischen den π -Elektronen seiner beiden Doppelbindungen bei coplanarer Anordnung maximal, die Stabilisierung durch diesen "Konjugationseffekt" ist somit für die *s-trans*- und die *s-cis*-Form am grössten.³ †

Die $C=C$ -Doppelbindung und der Cyclopropanring zeigen in ihren Eigenschaften eine Reihe von Analogien. So hat man z.B. zwischen Dreiringen und benachbarten Doppelbindungen Konjugationseffekte festgestellt,^{5,6} zudem wurde für Cyclopropan nahezu die gleiche ^{13}C -H-Kopplungskonstante im NMR-Spektrum gefunden wie

* Auszugsweise vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung 1967 in Saarbrücken.

† Unter "Zähligkeit" soll hier die Zahl der Minima und Maxima der Potentialkurve verstanden werden; dabei sind die Minima bzw. Maxima nicht notwendigerweise energiegelich.

‡ Dewar *et al.*⁴ haben die Ansicht vertreten, dass in Molekülen wie dem Butadien-1,3 die Delokalisierung der π -Elektronen—jedenfalls im Grundzustand—relativ unbedeutend ist.⁴

für Äthylen; daraus liess sich für die Cyclopropan-C—H-Bindungsorbitale ein *s*-Charakter von 32% ableiten^{7a} gegenüber 33% für die C—H-Bindungsorbitale des Äthylens; somit sind die exocyclischen Orbitale der C-Atome im Cyclopropanring nahezu sp^2 -Hybride.⁷ Folglich sind in Molekülen wie Bicyclopropyl und Vinylcyclopropan die Bindungen zwischen den beiden Dreiringen bzw. dem Dreiring und der Doppelbindung nahezu $C(sp^2)-C(sp^2)$ -Einfachbindungen wie die Zentralbindung im Butadien-1,3.

Um zu prüfen, ob die Hybridisierung der C-Atome an einer Einfachbindung die Zähligkeit der Torsionspotentialkurve bestimmt und welchen Einfluss die "Konjugation" zwischen Doppelbindungen und Dreiringen hat, haben wir nach dem Bicyclopropyl nun das Vinylcyclopropan auf seine Rotationsisomerie und seine Molekülgeometrie hin untersucht. Beim Bicyclopropyl hatte sich gezeigt, dass im gasförmigen und flüssigen Zustand eine *s-trans*- und zwei energiegleiche *gauche*-Formen miteinander im Gleichgewicht stehen;^{8,9} Bicyclopropyl hat demnach wie das *n*-Butan eine dreizählige Torsionspotentialkurve, obwohl die C-Atome an der zentralen Einfachbindung nicht wie im *n*-Butan sp^3 -hybridisiert sind.

Für das Vinylcyclopropan sind beide Möglichkeiten in Betracht gezogen worden (Vgl. Abb. 1): NMR-Messungen liessen sich sowohl zugunsten eines dreizähligen Potentials (mit *s-trans-gauche*-Gleichgewicht),¹⁰ als auch im Sinne eines zweizähligen Potentials (mit *s-trans-s-cis*-Gleichgewicht)¹¹ interpretieren.

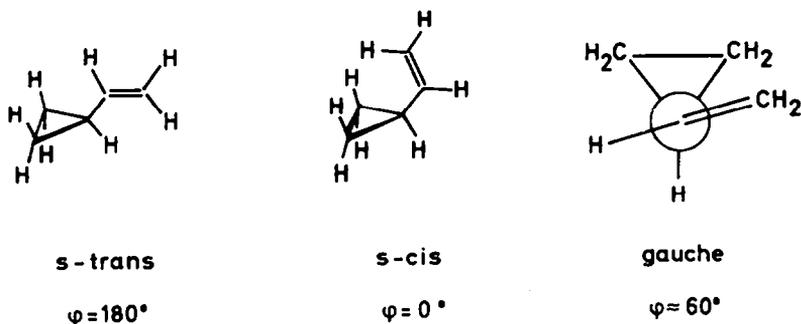


ABB. 1 Verschiedene Konformationen des Vinylcyclopropan.

Da sich NMR-spektroskopisch durch Messung der Temperaturabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstante keine sichere Entscheidung treffen liess, ob beim Vinylcyclopropan das mit der *s-trans*-Form im Gleichgewicht stehende Rotamere *s-cis*- oder aber *gauche*-Konformation besitzt, haben wir für das freie Molekül eine Elektronenbeugungs-Strukturuntersuchung durchgeführt.*

STRUKTURANALYSE

Der Gang der Auswertung folgte dem in Oslo üblichen Verfahren.²¹ Aus der experimentellen Intensitätskurve (siehe Abb. 2a) wurde durch Fourier-Transforma-

* Die E.B.-Messungen wurden von A. d. M. während eines Gastaufenthalts im Chemischen Institut der Universität Oslo (Norwegen) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. O. Bastiansen durchgeführt.

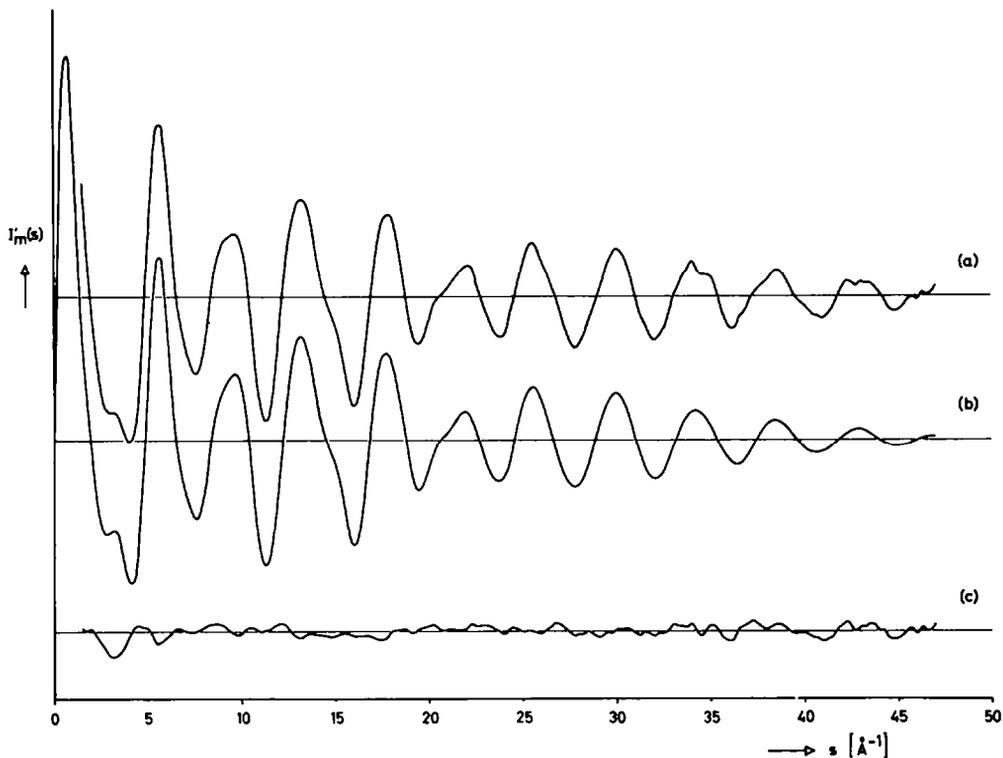


ABB. 2 Experimentelle (a) und beste theoretische Intensitätskurve (b) des Vinylcyclopropan, (c) Differenzkurve.

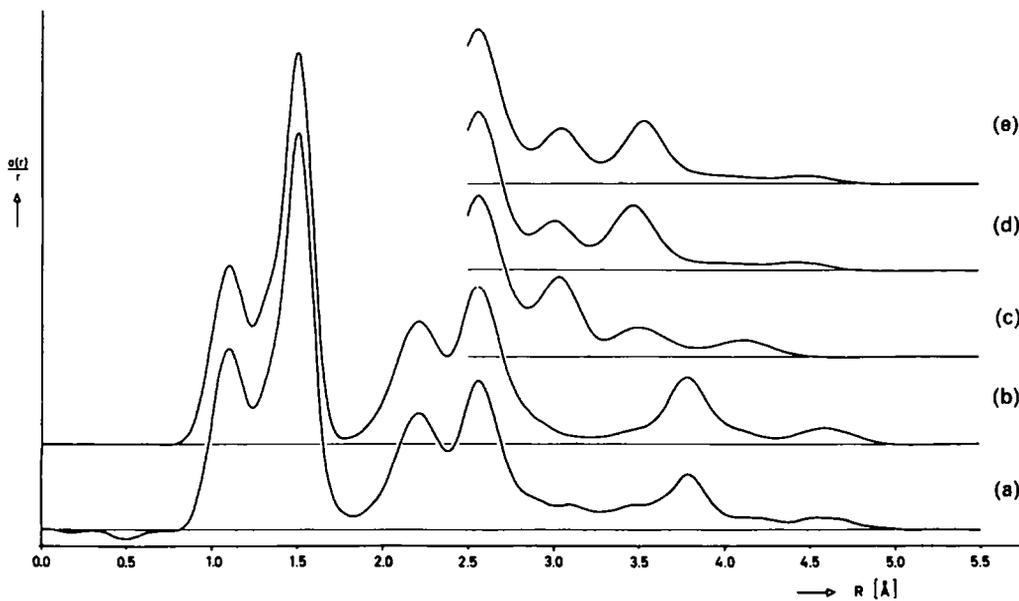


ABB. 3 Experimentelle (a) und theoretische R.-V.-Kurven des Vinylcyclopropan: (b) *s*-trans- ($\varphi = 180^\circ$), (c) *s*-cis- ($\varphi = 0^\circ$), (d) *gauche* ($\varphi = 60^\circ$), (e) *gauche* ($\varphi = 70^\circ$).

tion die experimentelle Radial-Verteilungskurve (R.-V.Kurve) gewonnen (siehe Abb. 3a). Der vordere Bereich dieser Kurve bis etwa 2.7 \AA enthält die Peaks der Bindungsabstände C—H, C=C-Doppelbindung als Schulter, C—C-Einfachbindung sowie die C···H- und die C···C-Abstände über einen Winkel. Die genauen Lagen der Maxima dieser Peaks wurden näherungsweise als Maxima von Gauss-Kurven berechnet. Mit Hilfe der so ermittelten Strukturparameter und den aus den bekannten Strukturen des Bicyclopropyls⁹ und des Butadiens²² übernommenen C—C—H- und C=C—H-Winkeln wurde ein vorläufiges Molekülmodell des Vinylcyclopropans

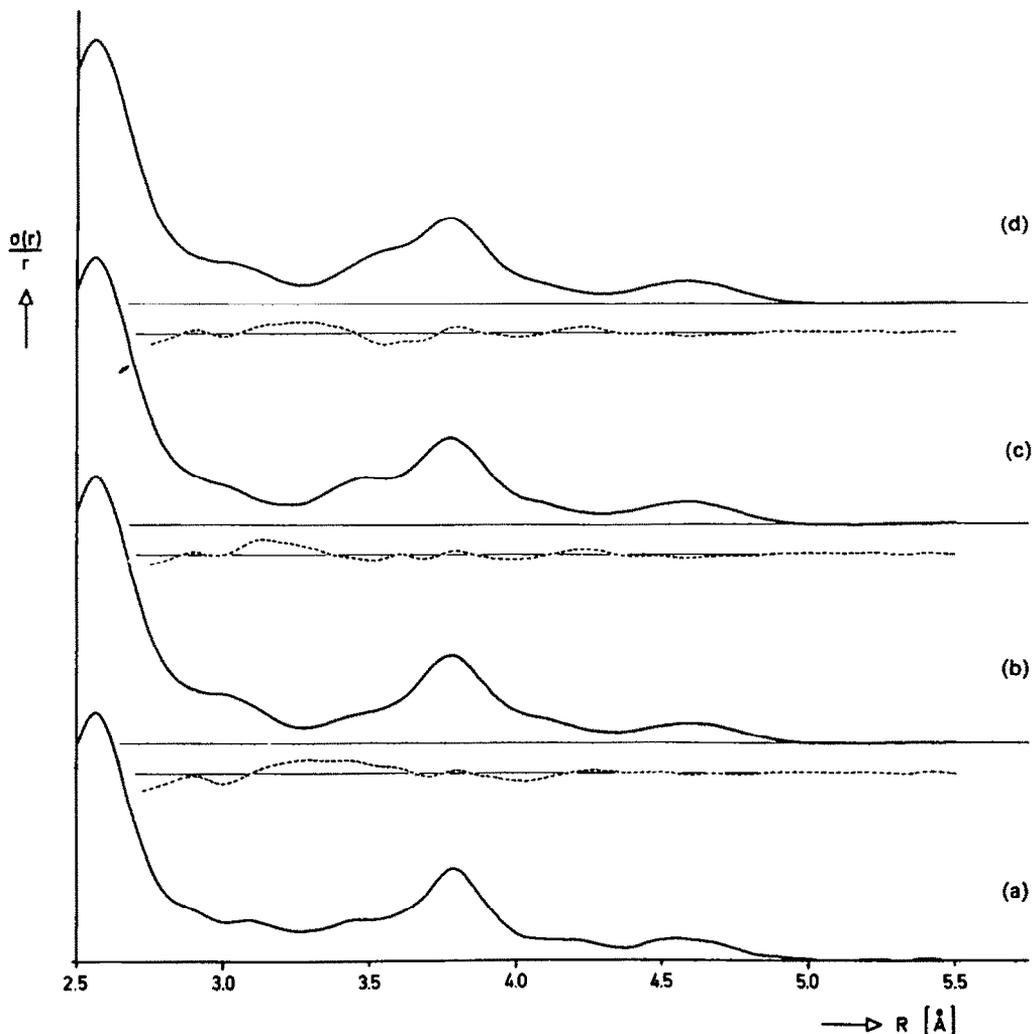


Abb. 4 Experimentelle (a) und theoretische (b, c, d) R.-V.-Kurven des Vinylcyclopropans im Bereich 2.5 bis 5.5 Å. (b) Mischung von 76% *s-trans*- und 24% *s-cis*-Form, (c) Mischung von 75% *s-trans*- und 25% *gauche*-Form mit $\varphi = 60^\circ$, (d) Mischung von 70% *s-trans* und 30% *gauche*-Form mit $\varphi = 70^\circ$, - - - Differenzkurven zwischen der jeweiligen theoretischen und der experimentellen Kurve.

konstruiert. Für dieses Modell berechneten wir theoretische Radialverteilungskurven unter Annahme verschiedener Torsionswinkel zwischen 0° (*s-cis*-) und 180° (*s-trans*-Form). In der Abbildung 3 sind die theoretischen R.-V.-Kurven der *s-trans*- und der *s-cis*-Form sowie der *gauche*-Formen mit Torsionswinkeln $\varphi = 60^\circ$ und $\varphi = 70^\circ$ der experimentellen Kurve gegenübergestellt. (Die theoretischen R.-V.-Kurven aller übrigen Konformationen des Moleküls mit Diederwinkeln zwischen 0 und 180° passen erheblich schlechter zur experimentellen Kurve). Aus Abb. 3 wird deutlich, dass die *s-trans*-Form einen erheblichen Anteil im Gleichgewichtsgemisch ausmachen muss, denn nur ihre R.-V.-Kurve besitzt den charakteristischen intensiven Peak der experimentellen Kurve bei 3.75 \AA . Da alle vom Torsionswinkel abhängigen Abstände oberhalb von 2.5 \AA liegen, ist für das Konformations-Problem nur der Teil der R.-V.-Kurve zwischen ca. 2.7 und 5 \AA wichtig. Die beiden in der experimentellen Kurve vorhandenen kleinen Erhebungen bei 3.1 und 3.45 \AA können sowohl von einem Anteil an *s-cis*- wie von einem an *gauche*-Form herrühren, denn beide theoretischen Kurven haben an diesen Stellen Peaks, nur ist das Verhältnis der Intensitäten dieser beiden Peaks in der Kurve der *gauche*-Form umgekehrt wie in derjenigen der *s-cis*-Form.

Zur Beantwortung der entscheidenden Frage, ob das zweite neben der *s-trans*-Form vorliegende Rotamere die *s-cis*- oder eine *gauche*-Form ist, berechneten wir die theoretischen R.-V.-Kurven für verschiedene *s-trans-s-cis*- und *s-trans-gauche*-Mischungen (siehe Abb. 4). Die Gewichtsanteile der einzelnen Rotameren in den Mischungen wurden durch Anpassung der entsprechenden theoretischen Intensitätskurven an die experimentelle Intensitätskurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrat-Summe^{23,24} optimiert. Die Fehlerquadrat-Rechnung wurde an den Intensitätskurven vorgenommen, weil die experimentelle R.-V.-Kurve durch die eingelegte Enveloppe²¹ einen zusätzlichen Unsicherheitsfaktor enthält. Für die Gesamt-Auswertung ergibt sich kein Unterschied, ob diese Rechnung an den Intensitätskurven oder an den R.-V.-Kurven durchgeführt wird.

Die Mischungsverhältnisse der in Abb. 4 wiedergegebenen Kurven entsprechen also jeweils einem Minimum in der Summe der Fehlerquadrate. Leider ist nicht unmittelbar augenfällig, welche der Kurven, die der *s-trans-s-cis* oder die der *s-trans-gauche*-Mischung, besser mit der experimentellen Kurve übereinstimmt.

Die genaue Rechnung zeigte allerdings, dass die Fehlerquadrat-Summe für die *s-trans-gauche*-Mischung um etwa 8% kleiner wird als für die *s-trans-cis*-Mischung. Demnach ergibt die Annahme eines Rotameren-Gleichgewichts zwischen der *s-trans*-Form ($\varphi = 180^\circ$) und zwei energiegelichen *gauche*-Formen ($\varphi = 60\text{--}70^\circ$ bzw. $290\text{--}300^\circ$) die beste Übereinstimmung der theoretischen mit der experimentellen Intensitäts- bzw. Radial-Verteilungskurve. Die in Abb. 4 unter jeder theoretischen R.-V.-Kurve angegebenen Differenzkurven (gestrichelte Linien) zur experimentellen R.-V.-Kurve veranschaulichen diesen Befund.

Die Gleichgewichtskonstante für das Rotameren-Gleichgewicht *gauche* \rightleftharpoons *trans* ist:

$$K = \frac{2 \cdot C_{trans}}{C_{gauche}}$$

Mit der Beziehung: $\Delta G = RT \ln K$ ergibt sich aus den für $20 \pm 2^\circ$ gefundenen Anteilen von $75 \pm 6\%$ *trans*- und $25 \pm 6\%$ *gauche*-Form der Unterschied der freien

Enthalpien der beiden Formen:

$$\Delta G^{293} = -1.1 \pm 0.2 \text{ kcal/Mol}$$

Die Fehlergrenze von ± 0.2 kcal/Mol resultiert aus den bei der Fehlerquadratrechnung erhaltenen Standardabweichungen ($\pm 6\%$) für die Anteile der beiden Rotameren.

Die Strukturparameter (Abstände, Winkel und u-Werte) des Vinylcyclopropan-Moleküls wurden ebenfalls durch Anpassung der theoretischen an die experimentelle Intensitätskurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrat-Summe^{23,24} raffiniert, dabei wurden alle wichtigen Parameter als unabhängig voneinander behandelt (siehe Abb. 5 und Tabelle 1). Zwei Modelle haben wir getrennt bearbeitet: Bei Modell 1 wurde der Mittelwert der C—C-Einfachbindungslängen als ein unabhängiger Parameter raffiniert, bei Modell 2 wurden die zentrale C—C-Bindung und diejenige im Ring als verschieden eingesetzt und als zwei unabhängige Parameter getrennt raffiniert.

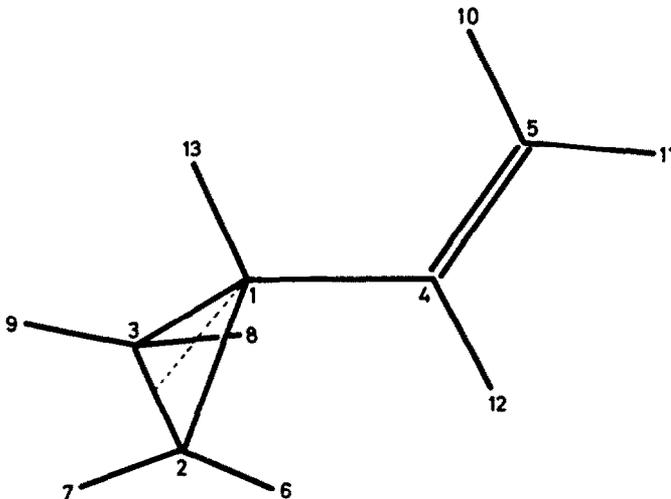


ABB. 5 Molekülmodell des Vinylcyclopropan in *s-trans*-Konformation.

Es ist bei der Elektronenbeugungs-Strukturanalyse allgemein schwierig, den Unterschied zwischen sehr eng beieinanderliegenden Abständen genau zu ermitteln, weil derartige Abstände und die zugehörigen u-Werte stark voneinander abhängig sind. Bei allen Versuchen, im Falle des Vinylcyclopropan die beiden C—C-Einfachbindungslängen und ihre u-Werte gleichzeitig zu raffinieren (Modell 2), war keine Konvergenz zu erzielen. Die Fehlerquadrat-Rechnung konvergierte immer nur dann, wenn zwei dieser vier Parameter konstant gehalten wurden. Die in Tabelle 2 unter Modell 2 angegebenen Werte 1.475 Å und 1.522 Å resultierten, wenn für vorgegebene, konstant gehaltene u-Werte von 0.048 Å und 0.052 Å zunächst nur die Abstände und schliesslich bei konstant gehaltenen Abständen nur die u-Werte raffiniert wurden. Der Wert von 1.522 Å für die C—C-Bindung im Ring ist innerhalb der Fehlergrenze gleich dem E.-B.-Wert für die C—C-Bindung im Bicyclopropyl (1.517) Å;⁹ lediglich im Vergleich zu der im Cyclopropan selbst gemessenen C—C-Bindungslänge

TABELLE 1. STRUKTURPARAMETER DES VINYL-CYCLOPROPANS

	Modell I				Modell II			
	R [Å]	S.A.* [Å]	ut [Å]	S.A.* [Å]	R [Å]	S.A.* [Å]	ut [Å]	S.A.* [Å]
C—C (zentral)	} 1.510	0.0006	0.056	0.0007	1.475	0.003	0.049	0.003
C—C (Ring)					1.522	0.001	0.052	0.0008
C=C		1.334	0.002	0.048	0.002	1.334	0.002	0.047
C—H	1.099	0.002	0.078	0.002	1.099	0.002	0.078	0.001
C ¹ ...C ⁵	2.511	0.004	0.061	0.004	2.505	0.004	0.063	0.004
C ² ...C ⁴	2.599	0.003	0.079	0.003	2.596	0.003	0.073	0.003
C ² ...C ⁵ = C ³ ...C ⁵ (s-trans)	3.785	0.007	0.085	0.006	3.785	0.006	0.083	0.006
C ⁵ ...H ¹² = C ⁴ ...H ¹⁰	2.107 ^b		0.113	0.003	2.107 ^b		0.110	0.003
C ¹ ...H ⁶ = C ¹ ...H ⁷ ^c	2.233 ^b		0.113	0.003	2.243 ^b		0.110	0.003
\angle C=C—H*	119.7 ± 1.5 ^o				119.7 ± 1.5 ^o			
\angle C—C—H*	116.8 ± 1.5 ^o				116.8 ± 1.5 ^o			
\angle C ² —C ¹ —C ⁴	118.7 ± 0.7 ^d				120.1 ± 0.9 ^d			
\angle C ¹ —C ⁴ =C ⁵	123.8 ± 1.2 ^d				126.2 ± 1.4 ^d			

Rotameren—Gleichgewicht *trans* ≠ *gauche* bei 20 ± 2°:

75 ± 6% *trans*-Form ($\varphi = 180^\circ$)

25 ± 6% *gauche*-Form ($\varphi = 60-70^\circ$)

$$K = \frac{2c_{trans}}{c_{gauche}}$$

$\Delta G^{293} = -1.1 \pm 0.2 \text{ kcal/Mol}$

* S.A. = Standardabweichung; die angegebenen Werte wurden bei der Fehlerquadrat-Rechnung erhalten;

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

^d Die Winkel C—C—H und C=C—H wurden gleich den entsprechenden Winkeln im Bicyclopropyl⁹ und Butadien-1,3²² angenommen, weil die C...H-Abstände über einen Winkel (und damit die Winkel) wegen starker Überlappung in dem betreffenden Bereich der R.-V.-Kurve des Vinylcyclopropans nicht genau bestimmbar sind.

^b Diese Werte liessen sich wegen der starken Überlappung in der R.-V.-Kurve bei der Fehlerquadrat-Rechnung nicht raffinieren.

^c Die angegebenen Fehlergrenzen wurden nach analogen Fällen abgeschätzt.

^d Fehlergrenzen gleich der dreifachen Standardabweichung angenommen.

(1.510 Å)^{25, 26} erscheint der Wert um rund 0.01 Å zu gross, doch ist der gefundene Unterschied zur Länge der zentralen C—C-Bindung (1.475 Å) grösser als die Summe der maximalen Fehler der beiden Parameter. Somit sind diese beiden Bindungen im Vinylcyclopropan sicher nicht gleich lang. Das wird noch erhärtet dadurch, dass für den Mittelwert der beiden Längen (siehe Modell 1) von 1.510 Å ein u-Wert von 0.056 Å resultiert; dieser u-Wert ist zu gross für einen C—C-Bindungsabstand; er zeigt damit an, dass der Peak der C—C-Bindungslängen zwei etwas verschiedene Abstände enthält. Da ausserdem für Modell 2 die Summe der Fehlerquadrate kleiner ist als für Modell 1, muss diesem Modell der Vorzug gegeben werden. Es bleibt bei Modell 2 lediglich zu berücksichtigen, dass der Fehler in der Länge der Ring-C—C-Bindung grösser als die dreifache Standardabweichung (0.003 Å) sein könnte, maximal jedoch 0.01 Å.

Wie die in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellten Daten des Vinylcyclopropan und verwandter Moleküle zeigen, ist die gefundene Länge der zentralen C—C-Bindung durchaus plausibel für eine C(sp²)-C(sp²)-Einfachbindung.

TABELLE 2. BINDUNGSLÄNGEN

	Butadien	Vinylcyclopropan	Bullvalen		Bicyclopropyl	
						
Messmethode	EB	EB	EB	Rö	EB	Rö
r _{C—C}	1.343	1.334	1.347	1.33	—	—
r _{C—C}	1.467	1.475	1.466	1.45	1.517	1.487
r _{C—C}	—	1.522	1.544	1.51	1.517	1.501
						1.510
Autor	a	b	c	d	e	f

^a M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1724 (1966).

^b Diese Arbeit.

^c B. Andersson, A. Marstrand, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1676 (1967).

^d S. M. Johnson, J. S. McKechnie, B. T.-S. Lin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7123 (1967).

^e O. Bastiansen, A. de Meijere, *Acta Chem. Scand.* **20**, 142 (1966).

^f J. Eraker, Chr. Rømming, *Ibid.* **21**, 2721 (1967).

DISKUSSION

Das Ergebnis der Elektronenbeugungs-Untersuchung zeigt, dass die Torsionspotentialkurve des Vinylcyclopropan dreizählig ist wie die des Bicyclopropyls und aller Äthanderivate.

Eine zusätzliche Bestätigung dafür wurde folgendermassen gewonnen: Die bei verschiedenen Temperaturen im NMR-Spektrum von Hexadeuteriovinylcyclopropan gemessenen Kopplungskonstanten (J_{ab}^{beob})¹¹ und der in dieser E. B.-Untersuchung gewonnene. Enthalpieunterschied (ΔG) wurden benutzt, um aus den

Gleichungen

$$J_{ab}^{obs} = x_{tr} J_{ab}^{tr} = x_g J_{ab}^g \quad (1)$$

$$x_{tr} + x_g = 1 \quad (2)$$

$$x_{tr} = (1/2) x_g \exp(-\Delta G/RT) \quad (3)$$

Werte für die nicht direkt messbaren vicinalen Kopplungskonstanten der reinen *trans*- und *gauche*-Form (J_{ab}^{trans} bzw. J_{ab}^{gauche}) zu berechnen. Dabei ergab sich

$$J_{ab}^{trans} = 10.6 \pm 0.5 \text{ Hz}$$

$$J_{ab}^{gauche} = 2.7 \pm 0.4 \text{ Hz}$$

Beide Werte stehen in befriedigender Übereinstimmung mit Erwartungswerten für derartige Kopplungskonstanten.^{10,12} Dagegen liefert die gleiche Rechnung bei Annahme eines *trans-cis*-Gleichgewichtes für die *cis*-Form eine negative Kopplungskonstante.*

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Befund von Martin und DeMaré,¹⁴ die durch eine detaillierte Interpretation der chemischen Verschiebung der Vinyl-Protonen des Vinylcyclopropanes auf ein *trans-gauche*-Gleichgewicht geschlossen haben.

Der gefundene Unterschied in der freien Enthalpie zugunsten der *s-trans*-Form ($\Delta G = -1.1$ Kcal/Mol) lässt sich zwanglos durch eine Stabilisierung dieser Konformation durch einen Konjugationseffekt zwischen dem Cyclopropanring und der Doppelbindung interpretieren (vgl. 7), denn nur in dieser Konformation ist eine nennenswerte Überlappung zwischen den π -Orbitalen der Vinylgruppe und den (in der Dreiringebene angeordneten) Quasi- π -Orbitalen des Dreiringes möglich. Für diese Deutung kann auch der Gang der Daten in Tabelle 3 angeführt werden:

TABELLE 3. ROTAMEREN-VERTEILUNG BEI RAUMTEMPERATUR

	<i>s-trans</i>	<i>gauche</i>	
Butadien-1,3	96%	4% <i>cis</i>	²
Vinylcyclopropan	75 ± 6%	25 ± 6%	diese Arbeit
Bicyclopropyl	40 ± 10%	60 ± 10%	^{8,9}

Während beim Butadien die *s-trans*-Form noch stärker stabilisiert ist als beim Vinylcyclopropan, bleibt die entsprechende Wechselwirkung zwischen den beiden Dreiringen des Bicyclopropyls so klein, dass die *s-trans*-Form gegenüber dem *gauche*-Rotameren nicht mehr bevorzugt ist; das geht auch aus der Verbrennungswärme des Bicyclopropyls hervor.¹⁷

Es stellt sich noch die Frage, aus welchem Grund das Vinylcyclopropan-Molekül neben der *s-trans*- die *gauche*- und nicht die *s-cis*-Konformation bevorzugt. Da die van der Waals-Wechselwirkungsenergie zwischen nicht gebundenen Atomen in diesem Molekül die *s-cis*- ($\varphi = 0^\circ$) gegenüber der *gauche*-Form ($\varphi = 60^\circ$) begünstigen

* Günther *et al.*¹³ erhielten das gleiche Ergebnis auf anderem Wege.

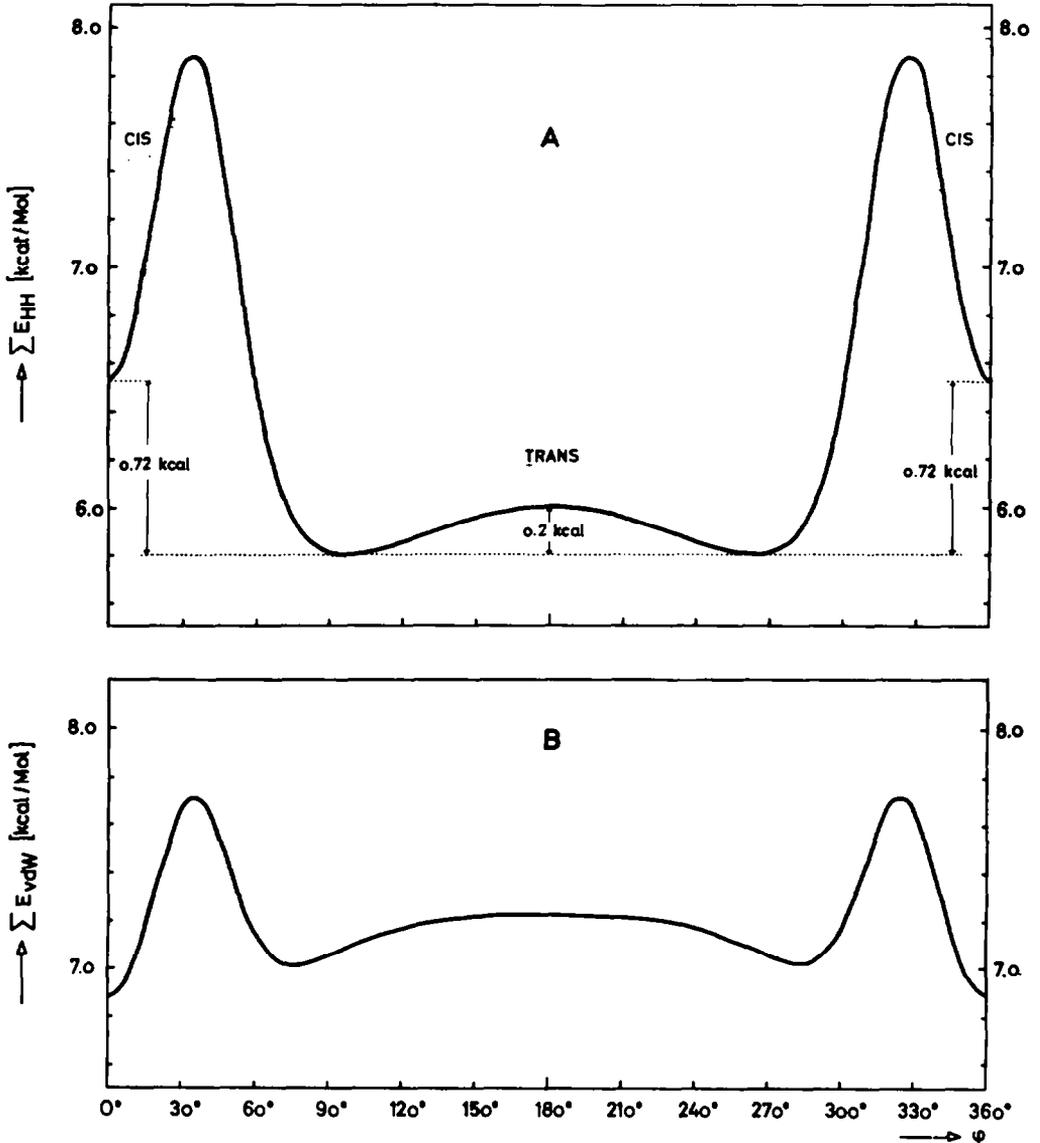


ABB. 6 Van der Waals-Wechselwirkungsenergien im Vinylcyclopropan in Abhängigkeit vom Torsionswinkel.

(A) Nur H...H-Wechselwirkungsenergien (Potential nach L. S. Bartell).¹⁵

(B) Summe der H...H-, H...C- und C...C-Wechselwirkungsenergien (Potentiale nach J. B. Hendrickson).¹⁶

würde (siehe Abb. 6), kann dieser Effekt keinen entscheidenden Einfluss auf die Torsionspotentialkurve des Moleküls haben.†

† Auch eine SCF-MO-Rechnung mit dem Programm CNDO-II von Segal und Pople¹⁸ ergibt für das Vinylcyclopropan-Molekül eine zweizählige Torsionspotentialkurve mit Minima für die *s-trans*- und *s-cis*-Konformation (A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse). Der Grund dafür liegt wohl darin, dass in der CNDO-Methode Wechselwirkungen zwischen nicht gebundenen Atomen überbetont werden.

Dass die experimentellen Daten mit dem Vorliegen einer *gauche*-, nicht aber der *s-cis*-Form vereinbar sind, lässt darauf schliessen, dass auch die Delokalisierungsenergie nicht für die Stabilisierung der *s-cis*-Konformation ausreicht. Vielmehr muss man annehmen, dass die Mechanismen, die in aliphatischen Molekülen für den dreiphasigen Verlauf des Torsionspotentials verantwortlich sind, auch im Vinylcyclopropan wirksam sind und sich der hier nur schwachen π -Wechselwirkung überlagern.

Analoge Überlegungen für das Butadien werfen die Frage auf, ob die zweite rotationsisomere Form des Butadiens, deren genaue Struktur experimentell bisher noch nicht direkt bestimmt wurde, wirklich die *s-cis*-Form ist.

EXPERIMENTELLES

Vinylcyclopropan wurde durch Pyrolyse von Trimethyl-(α -cyclopropyläthyl)-ammoniumhydroxid dargestellt.¹⁹ Die verwendete Probe war nach gaschromatographischer Prüfung mind. 99·9%-ig. Beugungsdiagramme wurden mit der Osloer Apparatur^{20, 21} bei einer Gasdüsen-Temperatur von $20 \pm 2^\circ$ und einer Elektronenbeschleunigungsspannung von etwa 35 kV gewonnen. Zwei Sätze von Photoplatten wurden benutzt, aufgenommen bei 47·89 cm und 19·19 cm Abstand der Platten vom Beugungspunkt. Jeweils die vier besten von je sechs Platten wurden photometriert und lieferten die Intensitätsdaten in den *s*-Bereichen $1\cdot50\text{--}20\cdot50 \text{ \AA}^{-1}$ sowie $7\cdot00\text{--}47\cdot0 \text{ \AA}^{-1}$.

Nach der üblichen Korrektur dieser Intensitätswerte wurde ein experimenteller Untergrund subtrahiert; die resultierenden molekularen Intensitätskurven wurden auf die gleiche Skala normiert und im Überlappungsgebiet die Durchschnittswerte gebildet.

Danksagung—Wir danken Herrn Professor O. Bastiansen, Oslo, für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und für wertvolle Diskussionen der Probleme. Herrn cand. real. A. Almennings sind wir für die sorgfältige Aufnahme der Elektronenbeugungs-Diagramme sehr zu Dank verpflichtet. Besonderer Dank gilt der Dr. Carl Duisberg-Stiftung für ein Stipendium zur Finanzierung eines Gastaufenthaltes des einen von uns (A. d. M.) in Oslo.

Wir danken ferner der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg für ihre Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- ¹ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis*. Interscience, New York (1965).
- ² J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Woolley und F. G. Brickwedde, *J. Chem. Phys.* **14**, 67 (1946).
- ³ I. Fischer-Hjalmar, *Tetrahedron* **17**, 235 (1962); **19**, 1805 (1963).
- ⁴ J. S. Dewar und H. N. Schmeising, *Tetrahedron* **5**, 166 (1959); **11**, 96 (1960).
- ⁵ ^a A. L. Goodman und R. H. Eastman, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 908 (1964);
^b M. Y. Lukina, *Russ. Chem. Rev.* **31**, 419 (1962).
^c J. P. Pete, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 357 (1967);
^d G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3265 (1964).
- ⁶ S. W. Staley, *Ibid.* **89**, 1532 (1967).
- ⁷ ^a N. Muller und D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **31**, 768 (1959);
Quantenmechanische Rechnungen führen zu dem gleichen Bild;
^b Th. Förster, *Z. physik. Chem. Leipzig* **B43**, 58 (1939);
^c C. A. Coulson und W. E. Moffit, *Phil. Mag.* **40**, 1 (1949)
^d C. A. Coulson und T. H. Goodwin, *J. Chem. Soc.* 2851 (1962); 3161 (1963);
^e D. Peters, *Tetrahedron* **19**, 1539 (1963).
- ⁸ W. Lüttke, A. de Meijere, H. Wolff, H. Ludwig und H. W. Schrötter, *Angew. Chem.* **78**, 141 (1966); *Ibid.* (Int. Ed.) **5**, 123 (1966).
- ⁹ O. Bastiansen und A. de Meijere, *Ibid.* **78**, 142 (1966); *Ibid.* (Int. Ed.) **5**, 124 (1966); *Acta Chem. Scand.* **20**, 516 (1966).

- ¹⁰ H. Günther und D. Wendisch, *Angew. Chem.* **78**, 266 (1966); *Ibid.* (Int. Ed.) **5**, 251 (1966).
- ¹¹ W. Lüttke und A. de Meijere, *Ibid.* **78**, 544 (1966); *Ibid.* (Int. Ed.) **5**, 521 (1966).
- ¹² A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin und H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2748 (1962).
- ¹³ H. Günther, H. Klose und D. Wendisch, *Tetrahedron* **25**, 1531 (1969).
- ¹⁴ G. R. DeMaré und J. S. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5033 (1966).
- ¹⁵ L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **32**, 827 (1960).
- ¹⁶ J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537 (1961).
- ¹⁷ A. E. Beezer, W. Lüttke, A. de Meijere und C. T. Mortimer, *J. Chem. Soc. (B)* 648 (1966).
- ¹⁸ G. A. Segal und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 5136 (1965); **84**, 3289 (1966).
- ¹⁹ N. J. Demjanow, M. Donjarenko, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55**, 2718 (1922).
- ²⁰ O. Bastiansen, O. Hassel, E. Risberg, *Acta Chem. Scand.* **9**, 232 (1955).
- ²¹ O. Bastiansen, P. N. Skancke, *Advan. Chem. Phys.* **3**, 323 (1960).
- ²² W. Haugen, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1726 (1966).
- ²³ K. Hedberg und M. Iwasaki, *Acta Cryst.* **17**, 529 (1964).
- ²⁴ A. Almenningen, O. Bastiansen, R. Seip und H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.* **18**, 2115 (1964).
- ²⁵ O. Bastiansen und S. J. Cyvin, *Ibid.* **9**, 815 (1955).