

folgt vermutlich durch Korngrenzendiffusion. Sind alle Spannungen abgebaut, so hören Längenwachstum und Neubildung der Haarkristalle ziemlich unvermittelt und gleichzeitig auf. Bei höheren Temperaturen (ab ca. 200 °C) kann auch die Aktivierungsenergie für die Bewegung der gehemmten Korngrenzen aufgebracht werden. Damit wird eine normale Rekristallisation möglich.

Ein Haarkristallwachstum kann auch durch mechanische Verformung ausgelöst werden. Ein Beispiel dafür ist die Bildung von Zinn-Haarkristallen auf verzinnemtem Stahl [99]. Durch Druckanwendung konnte die Wachstumsgeschwindigkeit auf das 10<sup>4</sup>-fache gesteigert werden [102]. Man nimmt an, daß sich beim Wachstum Versetzungsringe aus der Unterlage heraus bewegen [103 bis 107].

## VI. Dendritisches Wachstum

Bei schnellerem Wachstum entstehen oft Kristallformen, die wegen ihres Aussehens als Dendriten bezeichnet werden. Die Dendritenäste stellen bevorzugte Wachstumsrichtungen dar, die niedrig indizierten kristallographischen Richtungen des jeweiligen Gitters entsprechen. Ein dendritisches Wachstum tritt auf, wenn  $\Omega \gg \Omega_{kr}$  ist und das Auswachsen der Keime durch Diffusions- oder Wärmeleitungsvorgänge gehemmt wird.

Aufschlüsse über den Wachstumsvorgang liefern Beobachtungen der Änderung der Dendritenachsen mit steigender Übersättigung bei Kristallisationsversuchen mit NaCl aus reinen und fremdstoffhaltigen Lösungen

[102] R. M. Fisher, L. S. Darken u. K. G. Carroll, *Acta metallica* 2, 368 (1954).

[103] J. Franks, *Acta metallica* 6, 103 (1958).

[104] J. D. Eshelby, *Physic. Rev.* 91, 755 (1953).

[105] F. C. Frank, *Philos. Mag.* 7. Ser. 44, 845 (1953).

[106] R. R. Hasiguti, *Acta metallica* 3, 200 (1955).

[107] S. Amelinckx, W. Bontinck, W. Dekeyser u. F. Seitz, *Philos. Mag.* 8. Ser. 2, 1 (1957).

[108]. Mit steigender Übersättigung ändert sich die Dendritenrichtung von [111] über [110] nach [100]. Dieser Übergang konnte auf Grund der Unterschiede der Keimbildungsarbeiten an Ecke, Kante und Fläche von Ionenkristallen [26, 108, 109] gedeutet werden. Sowohl der vorexponentielle Faktor  $H$  als auch die Bildungsarbeit zweidimensionaler Keime  $\Delta G'_{Kb}$  in Gleichung (1) sind für die Keimbildung auf der Flächenmitte am größten, für die Kante kleiner und für die Ecke am kleinsten. Mit steigender Übersättigung nehmen alle Keimbildungsarbeiten ab, so daß für die Keimbildungshäufigkeiten der Häufigkeitsfaktor  $H$  ausschlaggebend wird. Die gleichen Änderungen der Dendritenorientierung mit steigender Übersättigung treten auch auf, wenn die Keimbildungsarbeit durch Adsorption verringert wird. So wurde bei Zugabe von Formamid, Harnstoff und Aminoessigsäure beobachtet, daß mit steigender Konzentration der zugegebenen Fremdstoffe die Dendritenorientierung von [111] nach [100] wechselt [110, 111].

Versuche aus der Schmelze sowie mit anderen Substanzen des NaCl-Typs lieferten das gleiche Ergebnis. Bei analogen Beobachtungen an CsCl, CsJ und TiCl wurde eine Änderung der Dendritenachse von [100] über [111] nach [110] beobachtet [108].

*Herrn Professor Dr. I. N. Stranski danke ich für sein Interesse, Frau U. Sobieski für ihre Hilfe und den ERP-Dienststellen des Landes Berlin für finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 19. Januar 1965 [A 480]

[108] M. Hille, H. Rau u. J. Schlupf, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 63, 283 (1959); siehe [32], S. 225.

[109] I. N. Stranski u. A. Wurster, *Z. anorg. Chem.* 255, 269 (1948).

[110] M. Hille u. I. N. Stranski, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 65, 798 (1961).

[111] M. Hille, Ch. Jentsch u. I. N. Stranski, *Z. Naturforsch.* 19a, 133 (1964).

[112] A. Seeger in: *Handbuch der Physik*. Springer Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Band VII/1, S. 383.

## ZUSCHRIFTEN

### Schwingungsspektroskopische Konformationsanalyse des Bicyclopropyls

Von Prof. Dr. W. Lüttke und Dipl.-Chem. A. de Meijere

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

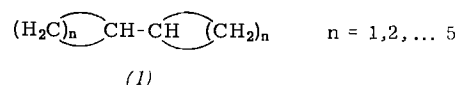
Prof. Dr. H. Wolff und Dr. H. Ludwig

Institut für Physikalische Chemie der Universität Heidelberg und

Dr. H. W. Schrötter

Physikalisches Institut der Universität München

Konformationsuntersuchungen an ketten- und ringförmigen aliphatischen Verbindungen, besonders an Derivaten des Äthans und des Cyclohexans, sind in großer Zahl durchgeführt worden [1]. Dagegen fehlen analoge Untersuchungen an Molekülen, in denen zwei aliphatische Ringe durch eine Einfachbindung verknüpft sind. Wir haben daher eine systematische Untersuchung der homologen Reihe



begonnen, um zu prüfen, wie weit bei diesen Verbindungen Rotationsisomerie um die zentrale C—C-Einfachbindung vorliegt und wie sie von der Spannung und der Raumerfüllung der Ringe sowie vom Hybridisierungsgrad der beiden zentralen Kohlenstoffatome abhängt.

Als erstes wurde das IR-Spektrum des gasförmigen, flüssigen und festen sowie das Raman-Spektrum des flüssigen und kristallinen Bicyclopropyls aufgenommen; dabei ergaben sich folgende Beobachtungen:

1. IR-Gas- und -Flüssigkeitsspektrum zeigen die gleiche Bandenzahl.
2. Beim Übergang von der flüssigen zur kristallinen Phase nimmt die Zahl der Banden im IR- und Raman-Spektrum stark, etwa um die Hälfte, ab.
3. IR- und Raman-Spektren des flüssigen Bicyclopropyls stimmen in ihren Frequenzen zum großen Teil überein. Zwi-

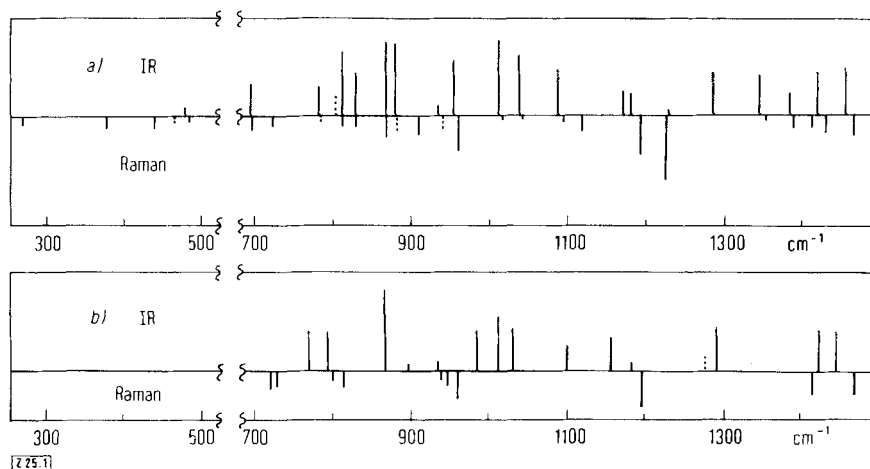


Abb. 1. Infrarot- und Raman-Spektren des Bicyclopropyls. a) Flüssig, b) kristallisiert.

schen den IR- und Raman-Spektren der kristallinen Verbindung bestehen dagegen keine Koinzidenzen (Abb. 1).

Im festen Zustand befolgt die Substanz somit streng das Alternativverbot, d. h. das Molekül liegt im Kristallgitter in einer Form mit Symmetriezentrum vor. Unter allen denkbaren Konformeren ist dies allein die s-trans-Form (Abb. 2)

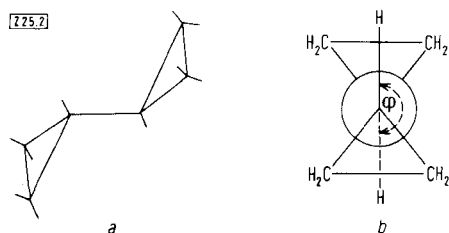


Abb. 2. s-trans-Konformation des Bicyclopropyls. a) Räumliche Ansicht; b) Newman-Projektion ( $\varphi$  = Torsionswinkel).

(Punktgruppe  $C_{2h}$ ). Dem entspricht, daß sich die Banden des Kristallspektrums zwanglos den Normalschwingungen der s-trans-Form zuordnen lassen und daß sie sich in die Reihe der Spektren der Cyclopropan-Monoderivate („spektraler Übergang“ [2]) einfügen.

Beim Schmelzen der Substanz treten zahlreiche weitere Banden auf; in der flüssigen Phase muß also eine rotationsisomere Form im Gleichgewicht mit der s-trans-Form stehen. Orientierende Intensitätsmessungen ergaben, daß die beiden Formen in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen und daß ihr Gleichgewicht nur geringfügig von der Temperatur abhängt. Wie die weitgehende Koinzidenz der IR- und der Raman-Frequenzen des Flüssigkeitsspektrums zeigt, besitzt das Rotationsisomere kein Symmetriezentrum.

Wir haben auch das 1-Methyl- und das 1,1'-Dimethyl-bicyclopropyl dargestellt und analog untersucht. IR- und Raman-Spektrum des Monomethyl-Derivates erlaubten wegen dessen niedriger Symmetrie (s-trans- und s-cis-Form:  $C_s$ , sonst:  $C_1$ ) keine klare Entscheidung. Beim Dimethyl-Derivat, das in seiner Symmetrie der unsubstituierten Verbindung entspricht, zeigen die IR-Spektren der flüssigen und der kristallinen Verbindung die gleiche Bandenzahl (von Kristallfeldaufspaltungen abgesehen). Allerdings werden für einige Banden Frequenz-Koinzidenzen zwischen IR- und Raman-Spektrum beobachtet. Es ist danach nicht sicher, ob die im Kristall vorliegende Form des Dimethyl-bicyclopropyl-Moleküls die s-trans-Form oder eine weniger symmetrische rotationsisomere Form ist. Weiterhin kann aus diesem Befund nicht geschlossen werden, ob in der Flüssigkeit die gleiche Form wie im Kristall oder zusätzlich eine weitere rotationsisomere Form gleicher Symmetrie auftritt.

Gleichartige spektroskopische Messungen wurden am 1,3-Butadien, dem formalen Anfangsglied der Reihe (1), vorgenommen: die IR-Spektren der flüssigen und kristallisierten Ver-

bindung unterscheiden sich in der Bandenzahl nicht. Innerhalb der Genauigkeit unserer Konzentrationsmessungen (3–4 %) liegt somit zwischen  $-160$  und  $30^\circ\text{C}$  in allen drei Aggregatzuständen kein s-cis-Butadien vor, in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Meßverfahren [3].

Eingegangen am 19. Juli 1965 [Z 25]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal u. G. A. Morrison: Conformational Analysis. Interscience, New York-London 1965.
- [2] K. W. F. Kohlrausch: Ramanspektren, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943, Bd. 9/VI.
- [3] D. R. Lide jr., J. chem. Physics 37, 2074 (1962); R. A. Beaudet, ibid. 42, 3758 (1965); D. J. Marais, N. Sheppard u. B. B. Stoicheff, Tetrahedron 17, 163 (1961); A. Almenningsen, O. Bastiansen u. M. Traetteberg, Acta chem. scand. 12, 1221 (1958).

## Die Konformationen von Bicyclopropyl und Bicyclobutyl. Bestimmung durch Messung der Elektronenbeugung

Von Prof. Dr. O. Bastiansen und Dipl.-Chem. A. de Meijere

Chemisches Institut der Universität Oslo (Norwegen) und  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Die Frage nach der Gestalt der rotationsisomeren Formen des Bicyclopropyls<sup>(1)</sup> konnte durch eine Untersuchung der Elektronenbeugung der gasförmigen Substanz beantwortet werden.

Die Beugungsdiagramme wurden nach der Sektor-Mikrophotometer-Methode aufgenommen und in der üblichen Weise weiterbehandelt<sup>[2,3]</sup>. Sämtliche Bindungslängen und

Tabelle 1. Bicyclopropyl.

Abstand	Länge [Å]	u-Wert [Å] [a]
C—C (im Ring)	$1,517 \pm 0,005$	$0,048 \pm 0,002$
C—C (zwischen den Ringen)	$1,517 \pm 0,01$	$0,048 \pm 0,004$
C—H	$1,094 \pm 0,02$	$0,089 \pm 0,006$
C(2)—C(1')	$2,634 \pm 0,02$	$0,070 \pm 0,005$
C(1)—H(5) = C(1)—H(6)	$2,235 \pm 0,03$	$0,118 \pm 0,008$
$\angle \text{H—C—H}$	$117,3 \pm 1,5^\circ$	
$\angle \text{H(4)—C(1)—C(1')}$	$115,2 \pm 1,5^\circ$	
$\angle \text{C(2)—C(1)—C(1')}$	$120,5 \pm 1,5^\circ$	

[a] u-Wert = Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Schwingungsamplitude. Die Werte wurden durch Anpassung der theoretischen an die experimentelle Intensitätskurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.