

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)

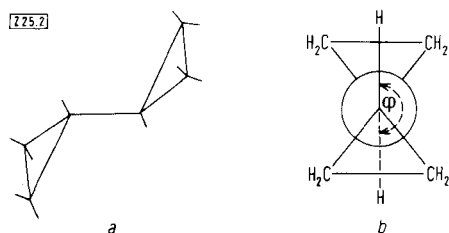


Abb. 2. s-trans-Konformation des Bicyclopropyls. a) Räumliche Ansicht; b) Newman-Projektion (φ = Torsionswinkel).

(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 kristallierten Ver-

bindung unterscheiden sich in der Bandenzahl nicht. Innerhalb der Genauigkeit unserer Konzentrationsmessungen (3–4 %) liegt somit zwischen -160 und 30°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⁽¹⁾ konnte durch eine Untersuchung der Elektronenbeugung der gasförmigen Substanz beantwortet werden.

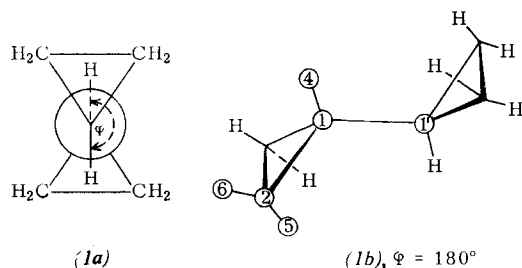
Die Beugungsdiagramme wurden nach der Sektor-Mikrophotometer-Methode aufgenommen und in der üblichen Weise weiterbehandelt^[2,3]. Sämtliche Bindungslängen und

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.

Valenzwinkel (Tab. 1) wurden aus der experimentellen Radialverteilungskurve (R.-V.-Kurve) gewonnen. An Hand derselben Daten wurde die Gestalt der Rotationsisomeren ermittelt. Hierzu berechnete man für zahlreiche Modelle mit verschiedenen Torsionswinkeln und für Mischungen von diesen theoretische R.-V.-Kurven und prüfte den Grad ihrer Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve. Die beste Übereinstimmung ergab sich für eine Mischung von 60 % einer nicht-starren gauche-Form und 40 % einer nicht-starren s-trans-Form (1); für die nicht-starre gauche-Form wurde eine Torsionsamplitude von $\pm 18^\circ$ um den Gleichgewichtstorsionswinkel φ angenommen, der wegen der außergewöhn-



lichen Geometrie des Moleküls zwischen 35 und 40° liegt. Für die nicht-starre s-trans-Form mußte eine Amplitude von $\pm 80^\circ$ um den Gleichgewichtswinkel $\varphi = 180^\circ$ angenommen werden, d. h. im Bereich von 100 bis 260° ist die Drehbarkeit um die zentrale C—C-Bindung im Bicyclobutyl nahezu ungehindert. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man unter alleiniger Berücksichtigung der H...H-Wechselwirkung im Molekül die Potentialkurve $V(\varphi)$ der inneren Rotation berechnet [4].

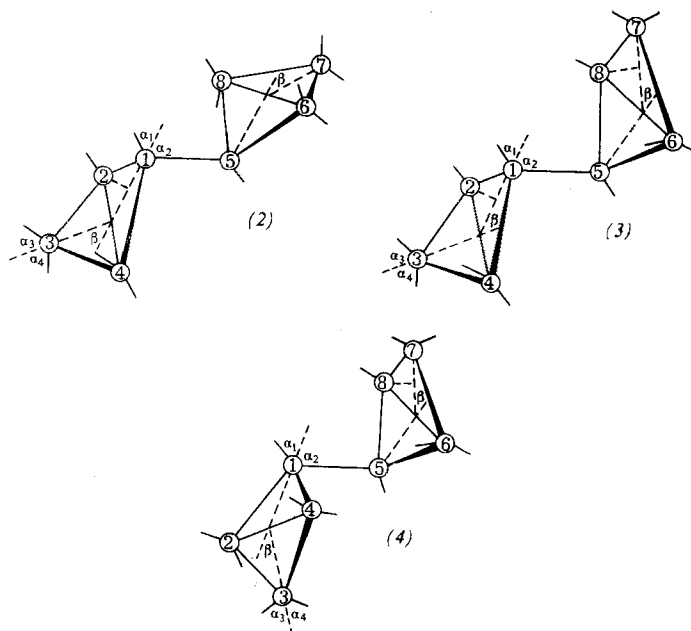
Beim Bicyclobutyl wurde in derselben Weise vorgegangen. Tabelle 2 zeigt die ermittelten Strukturparameter. Da der Cyclobutanring nicht eben ist [5], müssen hier — unabhängig von der Rotationsisomerie um die zentrale C—C-Bindung — drei Konformationen in Betracht gezogen werden: Je nach

Tabelle 2. Bicyclobutyl.

Abstand	Länge [Å]	u-Wert [Å][a]
C—C (im Ring)	$1,548 \pm 0,004$	$0,052 \pm 0,003$
C—C (zwischen den Ringen)	$1,536 \pm 0,016$	$0,051 \pm 0,005$
C—H	$1,104 \pm 0,01$	$0,085 \pm 0,006$
C(4)—C(5)	$2,625 \pm 0,02$	$0,075 \pm 0,005$
$\angle \text{H—C—H} = \alpha_3 + \alpha_4$	$110,0 \pm 4,0^\circ$	
$\alpha_3 = \alpha_4$	$55,0 \pm 2,0^\circ$	
α_2	$51,6 \pm 2,0^\circ$	
α_1	$58,5 \pm 2,0^\circ$	
β	$33,0 \pm 2,0^\circ$	

[a] siehe unter Tab. 1.

der Faltung des Cyclobutanringes kann man eine äquatoriale (e) und eine axiale (a) Stellung eines am Ring befindlichen Substituenten unterscheiden [3]. Die Bindung C(1)—C(5) zwischen den beiden Vierringen kann somit äquatorial-äquatorial (ee) [wie in (2)], äquatorial-axial (ea) [in (3)], oder axial-axial (aa) [in (4)] relativ zu den beiden Ringen stehen. An Hand der experimentellen R.-V.-Kurve konnte die Existenz der drei Formen ee-s-trans ($\varphi = 180^\circ$) (2), ea-s-trans ($\varphi = 180^\circ$) (3) und ee-gauche ($\varphi = 60^\circ$) nachgewiesen werden. Ein Anteil der ea-gauche-Form ($\varphi = 60^\circ$) lag an der Grenze der Nachweisbarkeit, während sehr kleine Anteile der Formen aa-s-trans ($\varphi = 180^\circ$) (4) und aa-gauche ($\varphi = 77^\circ$) nur aus statistischen Überlegungen abzuleiten waren. Die beste Übereinstimmung zwischen der theoretischen und der experimentellen R.-V.-Kurve ergab sich bei folgender Zusammensetzung des Konformer-Gemisches (die in eckigen Klammern stehenden Anteile waren nicht direkt nachweisbar): 31 % ee-Form ($\varphi = 180^\circ$), 26 % ee-Form ($\varphi = 60^\circ$),



24 % ea-Form ($\varphi = 180^\circ$), 12 % ea-Form ($\varphi = 63^\circ$) [6], [5 % aa-Form ($\varphi = 180^\circ$)], [2 % aa-Form ($\varphi = 77^\circ$)] [6]. Obwohl der Fehler der prozentualen Anteile mit $\pm 10\%$ angesetzt werden muß, geben die gefundenen Mischungsverhältnisse Anhaltswerte für die Energieunterschiede zwischen den Formen. Beim Bicyclobutyl ist danach die nicht-starre s-trans-Form gegenüber der nicht-starren gauche-Form um ≤ 500 cal/Mol begünstigt. Beim Bicyclobutyl ist die ee-s-trans-Form energetisch am günstigsten, der Energieunterschied zur ee-gauche- und zur ea-trans-Form ergibt sich zu ca. 550 cal/Mol, der zur ea-gauche-Form zu ca. 1400 cal/Mol.

Eingegangen am 29. Oktober 1965 [Z 97]

[1] W. Lüttke, A. de Meijere, H. Wolff, H. Ludwig u. H. W. Schrötter, Angew. Chem. 78, 141 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Heft 1 (1966).

[2] O. Bastiansen u. P. N. Skancke, Advances chem. Physics 3, 323 (1961).

[3] A. Almenningsen, O. Bastiansen, A. Haaland u. H. M. Seip, Angew. Chem. 77, 877 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 819 (1965).

[4] Zur Anwendbarkeit des hier benutzten Potentialansatzes vgl. L. S. Bartell, J. chem. Physics 32, 827 (1960).

[5] O. Bastiansen u. P. N. Skancke, Acta chem. scand. 15, 711 (1961).

[6] Für diese Formen wurde der Winkel $\beta = 22^\circ$ verwendet.

Umwandlung von Cobinamid in Cobyrsäure

Von Dr. Gerhard Müller und Priv.-Doz. Dr. Otto Müller

Isotopenlaboratorium der Abteilung für Chemie, Geologie und Biologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Cobyrsäure (1) [1] ist ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Herstellung starker Antagonisten des Vitamins B₁₂ [2], doch konnte sie bisher in größerer Menge nur aus einem Corrinoid-Gemisch, das in Faulschlamm aufgefunden wurde, isoliert werden [1].

Wir haben gefunden, daß Cobyrsäure auch durch Umwandlung von Cobinamid (2) oder Vitamin B₁₂, die gärungschemisch gewonnen werden, zugänglich ist.

In wasserfreier Flußsäure lagert sich die Säureamidgruppe f des Cobinamids (2) über das Hydroxyoxazolidin-Derivat zum Ester (3) der Cobyrsäure mit 1-Aminopropan-2-ol um. Nach Acylierung der Aminogruppe mit Essigsäureanhydrid wird der Ester (3) mit Piperidin/Wasser zu Cobyrsäure (1)