

## 190. Zur Konformation des Bicyclo[2.2.2]octan-Systems

von O. Ermer und J.D. Dunitz

Laboratorium für organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(8. VIII. 69)

*Summary.* Crystals of bicyclo[2.2.2]octane-1,4-dicarboxylic acid are monoclinic,  $a = 6.01 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.73 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.29 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 115.08^\circ$ , space group  $P2_1/c$ , with 4 molecules in the unit cell. The structure was solved with the help of direct methods and refined by full-matrix least-squares analysis of the three-dimensional intensity data. Within experimental error the bicyclo[2.2.2]-octane (BCO) skeleton has apparent  $D_{3h}$ -symmetry, corresponding to the totally eclipsed conformation. Analysis of the thermal ellipsoids in terms of the translational and rotational motion of the BCO skeleton leads to an r.m.s. amplitude of  $5.9 \pm 0.2^\circ$  for rotation about the threefold axis.

On the assumption that the bond lengths remain effectively constant during a torsional vibration of BCO, the potential energy surface has been calculated for a range of semi-empirical potential functions. These calculations show that the energy minimum may be slightly displaced from  $D_{3h}$  symmetry, but if so the barrier between the two such equivalent minima is only about 0.1 kcal mole $^{-1}$ . The energy eigenvalues and eigenfunctions for a typical variation of potential energy *vs* torsion angle have been calculated. From the form of the eigenfunction of the ground vibrational state we conclude that BCO has effective  $D_{3h}$  symmetry at all temperatures as far as diffraction methods are concerned.

Die Bicyclo[2.2.2]octan-Moleköl (BCO) birgt ein scheinbar sehr einfaches Konformationsproblem. Entweder entspricht die  $D_{3h}$ -Konformation einem Minimum der potentiellen Energie oder die Verdrillung in eine  $D_3$ -Konformation (Fig. 1) ist von einer Erniedrigung der potentiellen Energie begleitet, wobei dann die  $D_{3h}$ -Konformation dem Übergangszustand zwischen den beiden  $D_3$ -Enantiomeren entspricht. Aus Modellbetrachtungen geht hervor, dass die  $D_{3h}$ -Konformation leicht ohne nennenswerte Winkelverzerrungen bis zu einem Ausmass von etwa  $10^\circ$  um die 3-zählige Achse verdrillt werden kann. Die  $D_{3h}$ -Konformation enthält drei verknüpfte Sechsringe in der Wannenform. Bei Cyclohexan ist diese Form bekanntlich weniger stabil als Twist- und Sesselformen, was zur Vermutung führen könnte, dass auch hier eine Verdrillung energetisch von Vorteil sei.

Obwohl sich bereits mehrere Autoren mit diesem Problem beschäftigt haben, besteht noch immer eine Kontroverse über die Interpretation des herangezogenen Tat-sachenmaterials.

TURNER, MEADOR & WINKLER [1] fanden, dass die Hydrierwärmen von Bicyclo-[2.2.2]octadien und Bicyclo[2.2.2]octen etwas grösser sind als bei Cyclohexen, was sie ohne nähere Begründung zugunsten verdrillter Konformationen sowohl des Monolefins als auch des gesättigten Kohlenwasserstoffs auslegten. Einem kurzen Bericht zufolge sollen semiempirische Spannungsberechnungen von HENDRICKSON [2] diese Auffassung unterstützen. Andererseits wurden die Mikrowellenspektren von 1-Bicyclo[2.2.2]octyl-chlorid und -bromid im Sinne der unverdrillten Konformation interpretiert [3], wobei Linienbreiten und experimentelle Fehler für den Verdrillungswinkel einen Spielraum von  $4^\circ$  lassen. Weiterhin sind IR.- und RAMAN-spektroskopische Untersuchungen [4] [5] [6] insofern mit dem  $D_{3h}$ -Modell vereinbar, dass eine eventuelle

Verdrillung geringfügig sein muss und auf diesem Wege nicht sicherzustellen ist. Im Zusammenhang mit kinetischen Untersuchungen zur Reaktivität brückenkopfsubstituierter Systeme diskutieren SCHLEYER *et al.* das BCO-Konformationsproblem und kommen auf Grund geometrischer Überlegungen und Spannungsminimisierungsrechnungen zum Schluss, dass der  $D_{3h}$ -Konformation die grösste Stabilität zuzuschreiben sei [7] [8].

Vor kurzem haben MORINO, KUCHITSU & YOKOZEKI [9] eine Elektronenbeugungsanalyse an gasförmigem BCO durchgeführt und festgestellt, dass ein starres  $D_{3h}$ -Modell zur Erklärung ihrer Versuchsergebnisse nicht in Frage kommt. Es ergab sich ein mittlerer Torsionswinkel um die drei  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Bindungen von ca.  $12^\circ$  (entsprechend einem Verdrillungswinkel von etwa  $7^\circ$  – siehe Diskussion). Die Frage, ob das Energieminimum der  $D_{3h}$ - oder  $D_3$ -Symmetrie entspricht, bleibt weiterhin offen. HAMILTON [10] fand in einer früheren Elektronenbeugungsuntersuchung, dass die experimentellen Daten durch ein unverdrilltes Modell befriedigend wiedergegeben werden und schätzte einen oberen Grenzwert von  $6^\circ$  für den Verdrillungswinkel.

Frühere Kristallstrukturuntersuchungen haben im wesentlichen infolge von Fehlordinnungserscheinungen zu keiner detaillierten Beschreibung des BCO-Systems geführt. BCO selbst kristallisiert bei Zimmertemperatur kubisch flächenzentriert mit  $Z = 4$  Molekülen in der Zelle [11] [12], was auch unter Annahme höchstmöglicher Molekelsymmetrie ( $D_{3h}$ ) keine geordnete Struktur erlaubt. Unterhalb –  $120^\circ\text{C}$  lassen sich hexagonal indizierbare Pulverdiagramme ( $Z = 3$ ) erhalten; die IR.-Spektren dieser hexagonalen Kristallmodifikation lassen sich am besten mit einer  $C_3$ -«site»-Symmetrie der Molekel interpretieren. Kristalle von 1,4-Dichlor-bicyclo[2.2.2]octan liefern bei Raumtemperatur sehr komplexe Beugungsdiagramme mit tetragonaler Symmetrie und gestatteten keine Analyse der strukturellen Einzelheiten des Kohlenstoffgerüsts [13]. LUKEŠ & LANGTHALER haben versucht, aus Pulverdiagrammen die Kristallsysteme einiger weiterer 1,4-substituierter BCO-Derivate zu bestimmen [14]. Nach Abschluss unserer eigenen experimentellen Arbeiten veröffentlichten CAMERON, FERGUSON & MORRIS kürzlich die Ergebnisse der RÖNTGEN-Strukturanalyse eines brückenkopfsubstituierten BCO-Derivates [15]. Sie ermittelten einen Verdrillungswinkel von  $3^\circ$  und schlossen auch für die freie BCO-Molekel auf eine energetische Begünstigung der verdrillten Konformation.

1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Chinuclidin) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Triäthylendiamin) werfen analoge Konformationsprobleme wie der zugrundeliegende Kohlenwasserstoff auf. Auch hier ist nicht entschieden, ob den verdrillten oder eklipptischen Konformationen ein energetischer Vorteil einzuräumen ist. Beide Substanzen kristallisieren wie BCO bei höherer Temperatur kubisch flächenzentriert [12] [16]; unterhalb der Umwandlungstemperaturen (Chinuclidin –  $70^\circ$ , Triäthylendiamin + $79,8^\circ$ ) liegen wieder hexagonale Strukturen vor, in beiden Fällen mit  $Z = 2$ . Die IR.-Spektren der Tieftemperaturmodifikation von Chinuclidin sind nur mit  $C_s$  als maximaler «site»-Symmetrie verträglich und deuten deshalb auf eine fehlgeordnete Struktur. Zur Struktur von Triäthylendiamin liegen Publikationen über IR./RAMAN-spektroskopische Untersuchungen [5] [6] [17] [18] sowie kristallographische Arbeiten zweier Autorengruppen vor [17] [19]. Der experimentelle Sachverhalt lässt sich hier befriedigend mit dem  $D_{3h}$ -Modell deuten, gibt jedoch keinen Anlass, eine leicht verdrillte Konformation zu verwerfen.

Wie man sieht, lassen also die Ergebnisse der aufgezählten Arbeiten weitere experimentelle Untersuchungen wünschenswert erscheinen. Da die Kristalle von BCO selbst für eine detaillierte Röntgenanalyse ungeeignet sind, ist man auf die Untersuchung von Derivaten angewiesen, wobei selbstverständlich eventuelle Schlussfolgerungen den Einfluss der Substituenten zu berücksichtigen haben. BCO-1,4-dicarbonsäure (Fig. 1) mit ihrem hohen Schmelzpunkt von 385° sollte einen relativ starren Verband

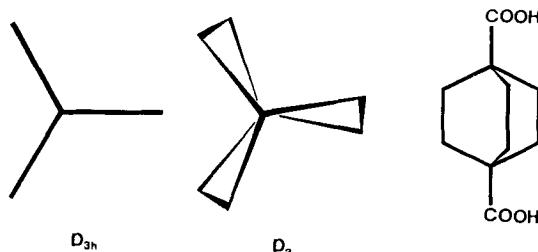


Fig. 1. Die beiden Bicyclo[2.2.2]octanmodelle und das untersuchte Derivat

wasserstoffverbrückter Monomere aufweisen; entsprechend deuteten schon erste RÖNTGEN-Aufnahmen auf eine geringe Temperaturbewegung der Moleküle im Kristall. Die Ergebnisse dieser Untersuchung haben wir in einer vorläufigen Mitteilung bereits zum Teil veröffentlicht [20] und festgestellt, dass unsere Messdaten am besten im Sinne einer  $D_{3h}$ -Symmetrie des BCO-Gerüsts interpretiert werden können. Im folgenden wird die Kristallstrukturanalyse von BCO-1,4-dicarbonsäure im Detail beschrieben und anschliessend die geometrischen und energetischen Aspekte des Konformationsproblems näher betrachtet.

**Kristalldaten.** – Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäure,  $C_{10}H_{14}O_4$ , Molekulargewicht 198,22. Monoklin,  $a = 6,007$ ,  $b = 16,726$ ,  $c = 10,293 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 115,08^\circ$ ,  $U = 936,7 \text{ \AA}^3$ ;  $D_m = 1,382$ ,  $D_x = 1,405 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ; Raumgruppe  $P2_1/c(C_2^5)$ . Linearer Absorptionskoeffizient ( $MoK\alpha$ ):  $\mu = 1,2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Züchtung brauchbarer Kristalle gelang durch Lösen der Säure<sup>1)</sup> in Äthanol und langsamem Ersatz des Lösungsmittels durch  $CCl_4$  in einem Exsikkator. Der Ansatz, der die besten Kristalle – monokline Prismen, elongiert entlang [100] – lieferte, bestand zu einem erheblichen Teil aus nach (0 0 1) verzwilligten Individuen.

Die Zellkonstanten wurden auf dem im folgenden Abschnitt erwähnten Vierkreisdiffraktometer gemessen ( $MoK\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ) und sind mit einem Fehler von etwa 0,1% behaftet.

**Intensitätsmessungen.** – Die Intensitäten von 2986 unabhängigen Reflexen bis  $\sin\theta/\lambda = 0,72$  wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Typ Y 290 der Firma HILGER & WATTS, gesteuert von einem PDP8-Computer) gemessen. Der benutzte Kristall hatte ungefähr Würfelform mit einer Kantenlänge von ca. 0,25 mm. Die Messbedingungen waren:  $MoK\alpha$ -Strahlung;  $\omega$ -Scan (Scan-Umfang 0,8–1,2°, Schrittgrösse 0,01°, Messzeit pro Schritt 0,6–1,2 s); für  $\theta < 18^\circ$  Messungen mit Sr/Zr balanced filters, für grössere  $\theta$ -Werte Messungen ohne Filter; Messung eines Standardreflexes nach jeweils 20 Reflexen; Durchmesser des Zählrohrkollimators 2,5 mm; Szintillationszähler. Die auf Lochstreifen ausgegebenen Messdaten wurden in üblicher Weise zu relativen  $|F|$ -Werten verarbeitet<sup>2)</sup>. Auf die Anbringung von Absorptionskorrekturen wurde angesichts der kleinen Kristallabmessungen und des geringen Absorptionskoeffizienten verzichtet.

**Strukturanalyse** (Strukturfaktorliste s. Tab. 11). – Die Lösung der Struktur gelang unter Anwendung direkter Methoden. Mit Hilfe einer WILSON-Statistik wurden

<sup>1)</sup> Die Substanz wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. P. v. R. SCHLEYER zur Verfügung gestellt, dem wir dafür herzlich danken möchten.

die  $F$ -Werte näherungsweise auf absoluten Massstab gebracht (mittlerer Temperaturfaktor  $B = 2,4 \text{ \AA}^2$ ) und die  $E$ -Werte berechnet ( $\langle |E|^2 \rangle = 0,99$ ,  $\langle |E| \rangle = 0,70$ ,  $\langle |E^2 - 1| \rangle = 1,12$ ; 26,2% der  $E$ -Werte  $> 1$ ; 5,2%  $> 2$ ; 1,4%  $> 3$ ). Nach einem früher beschriebenen Vorgehen [21] [22] wurden aus einem Satz von 210 Reflexen mit  $E > 1,8$  die Vorzeichen von 142 bestimmt, die sich später ohne Ausnahme als korrekt erwiesen. Die anschliessende  $E$ -FOURIER-Synthese lieferte eindeutig die Positionen der 10 Kohlenstoffatome, wogegen die den O-Atomen entsprechenden Elektronendichthemaxima nur etwa halb so intensiv und diffuser als die der C-Atome ausfielen. Auf der Verbindungsleitung der Brückenkopf-C-Atome erschienen zusätzlich zwei scharfe Maxima mit mehr als halber Intensität der Maxima der C-Atome. Ihr Abstand von den Brückenköpfen entsprach näherungsweise einer CC-Einfachbindungsänge. Zusätzliche Maxima treten allgemein bei Strukturen auf, die in dem Sinne einen hohen Grad von Regelmässigkeit aufweisen, dass mehrere Atompaare in der strukturellen Einheit durch den gleichen Vektor verknüpft sind. Hierfür wurde eine Anzahl anderer Beispiele in unserem Laboratorium gefunden - siehe auch [23]. Mit den Koordinaten aus der  $E$ -FOURIER-Synthese wurde eine dreidimensionale  $F$ -FOURIER-Synthese berechnet und hieraus die Lageparameter des Startmodells für die Verfeinerung entnommen.

**Verfeinerung.** - Die Verfeinerung (Einzelheiten sind in Tab. 1 zusammengestellt) erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Minimisierung des Ausdrucks  $\Sigma w^2(\Delta F)^2$ . Die Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography [24] entnommen. In der letzten Verfeinerungsrounde waren die Parameteränderungen durchweg kleiner als  $1/15$  der entsprechenden Standardabweichungen. Der  $R$ -Faktor von 6,7% war nur wenig grösser als sein aus der Intensitätsstatistik geschätzter Erwartungswert von 6,0%, was darauf hindeutet, dass das Strukturmodell den Daten nicht wesentlich besser sinnvoll angepasst werden kann. Eine abschliessende Differenz-FOURIER-Synthese bestätigte die berechneten Lagen sämtlicher Methylen-H-Atome. Die Carboxyl-H-Atome liessen sich als schwächere diffuse Maxima identifizieren; sie wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

Tabelle 1. Verfeinerungsablauf<sup>a)</sup>

Runde	Atome mit isotr. $B$	Atome mit anisotr. $B$	Reflex-auswahl	Anzahl Reflexe in Verfeinerung	$\Sigma w^2(\Delta F)^2$	$R$ (%)
Beginn (s. Text)	10C, 4O	-	$F_o > 2\sigma(F_o)$	(1769)	-	38,7
1	dto.	-	$F_o > 4\sigma(F_o)$ <sup>b)</sup>	1399	4587	25,2
2	dto.	-	dto.	1395	3271	21,5
3	dto.	-	dto.	1396	3018	20,6
4	10C, 4O, 12H <sup>c)</sup>	-	dto.	1389	6426	18,5
5	dto.	-	dto.	1389	6371	18,4
6	12H <sup>c)</sup>	10C, 4O	dto.	1402	1725	9,6
7	dto.	dto.	dto.	1386	1300	8,2
8	dto.	dto.	$F_o > 4\sigma(F_o)$ <sup>d)</sup>	1187	816	6,6
9	dto.	dto.	$F_o > 4\sigma(F_o)$ <sup>e)</sup>	1138	3116	6,7
10	dto.	dto.	dto.	1140	3100	6,7

Anmerkungen a) bis e) siehe folgende Seite.

<sup>b)</sup> Diffraktometer-Datenverarbeitungsprogramme für die CDC 1604/1604 A von M. DOBLER und B. DÜRR.

**Resultate.** – Die Resultate der Kristallstrukturanalyse (Koordinaten, anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten, berechnete Wasserstoffkoordinaten, molekular-cartesische Koordinaten, diagonalisierte Temperaturfaktor-Tensoren, Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel) sind in den Tabellen 2–9 zusammengestellt. Die wichtigsten geometrischen Molekelpараметer sind zusätzlich in Fig. 2 eingetragen.

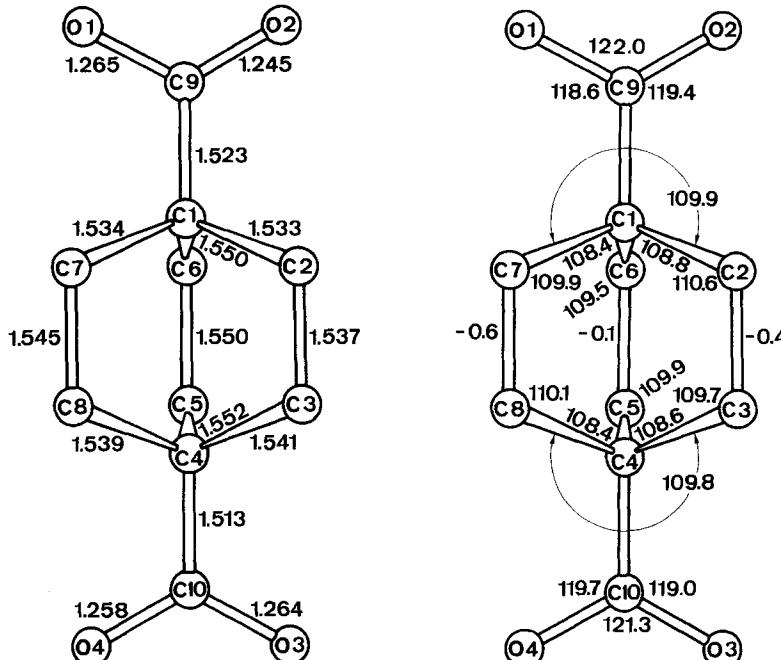


Fig. 2. Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäure

Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel; Projektion entlang der X-Achse des Koordinatensystems von Tab. 5.

- a) Benutztes Programm: A.C.A. Nr. 317 von GANTZEL, SPARKS & TRUEBLOOD (modifiziert für den CDC 1604/1604 A Computer von H. C. MEZ und M. DOBLER) Gewichtssystem: In den Runden 1–3 wurden alle Beobachtungen mit dem gleichen Gewicht versehen. Für die Runden 4–8 wurden für das Gewichtssystem 2 Potenzfunktionen  $w(F_o)$  so gewählt, dass die Durchschnitte von  $w^2(\Delta F)^2$  innerhalb 5 genügend umfangreicher  $F$ -Bereiche möglichst gut übereinstimmten. Diese Funktionen lauteten:

$$F_o < 15,8, \quad w = 1; \quad F_o \geq 15,8, \quad w = 3,92 (F_o)^{-0,5}.$$

In den beiden letzten Runden liegen den Gewichten die Standardabweichungen von  $F_o$  zugrunde, mit  $w(F_o) = 1/\sigma(F_o)$ .

- b)  $2\sigma(F_o) < F_o < 4\sigma(F_o)$  für Verfeinerung herangezogen, wenn  $|F_c| > |F_o|$ .  
c) Ohne Carboxyl-H-Atome; H-Koordinaten berechnet: HCH-Winkel  $109,5^\circ$ , CH-Abstand  $1,1 \text{ \AA}$ , lokale  $C_{2v}$ -Symmetrie; isotrope Temperaturfaktoren = entsprechende Werte der gebundenen C-Atome; die H-Parameter sind nur in den Strukturfaktorrechnungen berücksichtigt und wurden nicht verfeinert.  
d)  $2\sigma(F_o) < F_o < 4\sigma(F_o)$  für Verfeinerung herangezogen, wenn  $|F_c| > |F_o|$  und  $\sin\theta/\lambda \leq 0,43$ :  
 $-2,8\sigma(F_o) < F_o < 5,6\sigma(F_o)$ , wenn  $|F_c| > |F_o|$  und  $\sin\theta/\lambda > 0,43$ .  
e)  $2\sigma(F_o) < F_o < 4\sigma(F_o)$  für Verfeinerung herangezogen, wenn  $|F_c| > |F_o| + \sigma(F_o)$ . Abschließende Differenz-FOURIER-Synthese, Elektronendichtheimaxima: Methylen-H-Atome  $0,6 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ; Carboxyl-H-Atome  $0,4$ ; Hintergrund  $< 0,2$ .

Tabelle 2. Koordinaten nach Abschluss der Verfeinerung  
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalen)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(1)	0,3851 (7)	0,1274 (3)	0,1317 (3)	C(8)	0,3871 (7)	0,1261 (4)	0,3771 (4)
C(2)	0,5493 (8)	0,2019 (3)	0,1741 (4)	C(9)	0,2271 (7)	0,1252 (3)	-0,0294 (4)
C(3)	0,7136 (8)	0,2023 (3)	0,3362 (4)	C(10)	0,8235 (7)	0,1252 (3)	0,5653 (4)
C(4)	0,6602 (7)	0,1276 (3)	0,4059 (3)	O(1)	0,0164 (6)	0,0934 (2)	-0,0751 (3)
C(5)	0,7149 (8)	0,0521 (3)	0,3366 (4)	O(2)	0,3109 (7)	0,1521 (3)	-0,1124 (3)
C(6)	0,5509 (9)	0,0520 (3)	0,1729 (4)	O(3)	1,0357 (6)	0,1557 (2)	0,6115 (3)
C(7)	0,2237 (7)	0,1255 (4)	0,2139 (3)	O(4)	0,7486 (6)	0,0916 (2)	0,6486 (3)

Tabelle 3. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren in der Form  
 $\exp[-10^{-4}(b_{11} h^2 + b_{22} k^2 + b_{33} l^2 + b_{12} h k + b_{13} h l + b_{23} k l)]$   
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalen)

	<i>b</i> <sub>11</sub>	<i>b</i> <sub>22</sub>	<i>b</i> <sub>33</sub>	<i>b</i> <sub>12</sub>	<i>b</i> <sub>13</sub>	<i>b</i> <sub>23</sub>
C(1)	190 (13)	26 (2)	44 (4)	4 (12)	34 (12)	3 (5)
C(2)	254 (17)	29 (2)	49 (4)	-34 (10)	38 (14)	-3 (5)
C(3)	282 (18)	26 (2)	57 (4)	-21 (10)	56 (15)	15 (5)
C(4)	195 (13)	24 (2)	37 (3)	-22 (12)	39 (11)	-4 (5)
C(5)	258 (18)	31 (2)	52 (4)	30 (10)	40 (14)	-2 (4)
C(6)	307 (20)	32 (2)	49 (4)	22 (10)	28 (15)	-6 (5)
C(7)	205 (14)	46 (2)	52 (4)	2 (12)	68 (12)	-3 (6)
C(8)	190 (13)	45 (2)	52 (4)	1 (12)	51 (13)	2 (5)
C(9)	200 (13)	30 (2)	48 (4)	-12 (11)	30 (12)	1 (5)
C(10)	236 (15)	28 (2)	52 (4)	-15 (11)	58 (13)	-7 (5)
O(1)	337 (14)	74 (3)	56 (3)	-150 (10)	-5 (12)	4 (4)
O(2)	381 (15)	76 (3)	52 (3)	-108 (10)	93 (12)	10 (4)
O(3)	266 (12)	72 (3)	64 (3)	-109 (9)	0 (11)	18 (4)
O(4)	375 (15)	65 (2)	60 (3)	-123 (9)	43 (12)	34 (4)

Tabelle 4. Berechnete Wassersstoffkoordinaten  
(CH-Bindungslänge 1,1 Å; HCH-Bindungswinkel 109,5°; lokale C<sub>2v</sub>-Symmetrie angenommen)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(2 A)	0,4329	0,2556	0,1457	H(6 A)	0,4350	-0,0019	0,1440
H(2 B)	0,6661	0,2020	0,1157	H(6 B)	0,6681	0,0523	0,1148
H(3 A)	0,6755	0,2563	0,3844	H(7 A)	0,1109	0,0710	0,1853
H(3 B)	0,9078	0,2020	0,3545	H(7 B)	0,1032	0,1783	0,1849
H(5 A)	0,6762	-0,0017	0,3849	H(8 A)	0,3498	0,0722	0,4256
H(5 B)	0,9095	0,0523	0,3557	H(8 B)	0,3448	0,1796	0,4248

Tabelle 5. Auf die Hauptträgheitsachsen (ohne Berücksichtigung der H-Atome) transformierte molekularcartesische Koordinaten in Å

	X	Y	Z		X	Y	Z
C(1)	-0,0387	0,0040	-1,2968	C(8)	-0,6980	-1,2855	0,7667
C(2)	-0,7994	1,2239	-0,7633	C(9)	0,0028	0,0094	-2,8191
C(3)	-0,7993	1,2317	0,7738	C(10)	0,0075	-0,0056	2,8123
C(4)	-0,0390	-0,0012	1,3001	O(1)	0,0118	-1,0995	-3,4279
C(5)	1,4194	0,0551	0,7734	O(2)	0,0685	1,0947	-3,4255
C(6)	1,4207	0,0592	-0,7770	O(3)	0,0180	1,0984	3,4281
C(7)	-0,6895	-1,2844	-0,7787	O(4)	0,0622	-1,0987	3,4317
Transformationsmatrix:							
$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2,7827 & -14,7600 & -2,7828 \\ 5,2159 & 7,8677 & -5,2563 \\ 1,0655 & 0,0333 & 8,4008 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$							
alter Nullpunkt im neuen System: $(X, Y, Z) = (-1,1362, +2,3147, +2,8179)$							

Tabelle 6. Eigenwerte und Eigenvektoren der Temperaturfaktorellipsoide  
(Die Eigenvektoren beziehen sich auf das Achsenystem der Tabelle 5)

	$B_{11}(\text{Å}^2)$ Eigenvektor von $B_{11}$			$B_{22}(\text{Å}^2)$ Eigenvektor von $B_{22}$			$B_{33}(\text{Å}^2)$ Eigenvektor von $B_{33}$		
C(1)	1,42 0,0891	0,0367	0,9953	2,80 0,6032	0,7932	-0,0832	2,97 -0,7926	0,6079	0,0485
C(2)	1,61 -0,0963	0,1039	0,9899	2,85 -0,4475	0,8838	-0,1363	4,13 -0,8891	-0,4561	-0,0386
C(3)	1,78 0,2649	-0,3147	0,9115	2,70 0,4937	-0,7677	-0,4085	4,33 0,8283	0,5582	-0,0480
C(4)	1,26 -0,1247	0,0407	0,9914	2,36 -0,2886	0,9545	-0,0755	3,07 -0,9493	-0,2955	-0,1073
C(5)	1,74 0,0566	0,0101	0,9983	3,00 0,9810	0,1853	-0,0575	4,29 -0,1856	0,9826	0,0006
C(6)	1,61 -0,0559	0,0047	0,9984	3,36 0,9964	-0,0635	0,0560	4,84 0,0636	0,9980	-0,0011
C(7)	1,78 -0,0640	-0,0746	0,9952	2,64 0,4997	0,8608	0,0966	5,13 -0,8639	0,5034	-0,0178
C(8)	1,73 0,0796	0,1082	0,9909	2,71 0,4570	0,8795	-0,1327	5,08 -0,8859	0,4634	0,0205
C(9)	1,53 0,0405	0,1342	0,9901	2,94 -0,0121	0,9909	-0,1339	3,54 -0,9991	-0,0065	0,0418
C(10)	1,73 -0,1543	0,0571	0,9864	3,03 0,3136	-0,9439	0,1037	3,38 0,9370	0,3253	0,1277
O(1)	1,59 -0,0402	0,2405	0,9698	3,73 -0,0793	0,9668	-0,2430	10,27 -0,9960	-0,0867	-0,0198
O(2)	1,76 -0,0602	-0,3045	0,9506	3,85 -0,0196	-0,9518	-0,3061	9,64 0,9980	-0,0371	0,0513
O(3)	1,75 0,0515	0,2906	0,9555	3,44 0,0125	-0,9569	0,2903	9,41 0,9986	-0,0030	-0,0529
O(4)	1,87 0,0904	-0,2949	0,9512	3,29 0,1267	-0,9440	-0,3047	9,66 0,9878	0,1481	-0,0479

Tabelle 7. Bindungslängen und einige intramolekulare Abstände  
(in Å; Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalen)

C(1)-C(2)	1,533 (6)	C(1) ... C(4)	2,597 (4)
C(1)-C(6)	1,550 (6)	C(2) ... C(5)	2,941 (6)
C(1)-C(7)	1,534 (4)	C(3) ... C(6)	2,951 (6)
C(4)-C(3)	1,541 (6)	C(3) ... C(7)	2,959 (5)
C(4)-C(5)	1,552 (6)	C(2) ... C(8)	2,941 (5)
C(4)-C(8)	1,539 (4)	C(6) ... C(8)	2,946 (5)
C(2)-C(3)	1,537 (5)	C(5) ... C(7)	2,941 (5)
C(5)-C(6)	1,550 (5)	$D_{3h}$ -Mittelwerte:	
C(7)-C(8)	1,545 (5)	C(1)-C(2)	1,542
C(1)-C(9)	1,523 (4)	C(2)-C(3)	1,544
C(4)-C(10)	1,513 (4)	C(2) ... C(5)	2,947
C(9)-O(1)	1,265 (4)		
C(9)-O(2)	1,245 (5)		
C(10)-O(3)	1,264 (4)		
C(10)-O(4)	1,258 (5)		

Tabelle 8. Bindungswinkel  
(Grad; mit Standardabweichungen)

C(2)-C(1)-C(6)	108,8 (0,4)	C(2)-C(1)-C(9)	111,0 (0,4)
C(2)-C(1)-C(7)	109,9 (0,4)	C(6)-C(1)-C(9)	108,0 (0,4)
C(6)-C(1)-C(7)	108,4 (0,4)	C(7)-C(1)-C(9)	110,6 (0,5)
C(3)-C(4)-C(5)	108,6 (0,4)	C(3)-C(4)-C(10)	111,0 (0,4)
C(3)-C(4)-C(8)	109,8 (0,4)	C(5)-C(4)-C(10)	108,1 (0,4)
C(5)-C(4)-C(8)	108,4 (0,4)	C(8)-C(4)-C(10)	110,9 (0,4)
C(1)-C(2)-C(3)	110,6 (0,4)	C(1)-C(9)-O(1)	118,6 (0,5)
C(1)-C(6)-C(5)	109,5 (0,4)	C(1)-C(9)-O(2)	119,4 (0,5)
C(1)-C(7)-C(8)	109,9 (0,5)	C(4)-C(10)-O(3)	119,0 (0,5)
C(4)-C(3)-C(2)	109,7 (0,4)	C(4)-C(10)-O(4)	119,7 (0,5)
C(4)-C(5)-C(6)	109,9 (0,4)	O(1)-C(9)-O(2)	122,0 (0,5)
C(4)-C(8)-C(7)	110,1 (0,5)	O(3)-C(10)-O(4)	121,3 (0,5)
$D_{3h}$ -Mittelwerte:			
C(2)-C(1)-C(6)	109,0		
C(1)-C(2)-C(3)	110,0		

Tabelle 9. Torsionswinkel  
(in Grad; teilweise mit näherungsweisen Standardabweichungen)

C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0,4 (0,7)	C(2)-C(1)-C(9)-O(2)	34,0
C(1)-C(6)-C(5)-C(4)	-0,1 (0,7)	C(7)-C(1)-C(9)-O(1)	-25,9
C(1)-C(7)-C(8)-C(4)	-0,6 (0,7)	C(3)-C(4)-C(10)-O(3)	-30,7
C(3)-C(2)-C(1)-C(6)	-59,6 (0,6)	C(8)-C(4)-C(10)-O(4)	28,4
C(3)-C(2)-C(1)-C(7)	59,0 (0,6)	C(6)-C(1)-C(9)-O(1)	92,6
C(5)-C(6)-C(1)-C(2)	59,4 (0,6)	C(6)-C(1)-C(9)-O(2)	-85,2
C(5)-C(6)-C(1)-C(7)	-60,1 (0,6)	C(5)-C(4)-C(10)-O(3)	88,3
C(8)-C(7)-C(1)-C(2)	-58,2 (0,6)	C(5)-C(4)-C(10)-O(4)	-90,3
C(8)-C(7)-C(1)-C(6)	60,6 (0,6)		
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	60,0 (0,6)	C(2)-C(1) ... C(4)-C(3)	-0,2
C(2)-C(3)-C(4)-C(8)	-58,3 (0,6)	C(6)-C(1) ... C(4)-C(5)	-0,0
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	-59,5 (0,6)	C(7)-C(1) ... C(4)-C(8)	-0,3
C(6)-C(5)-C(4)-C(8)	59,6 (0,6)	$D_{3h}$ -Mittelwert:	
C(7)-C(8)-C(4)-C(3)	59,0 (0,6)	C(3)-C(2)-C(1)-C(6)	59,4
C(7)-C(8)-C(4)-C(5)	-59,5 (0,6)		

**Geometrische Überlegungen zum BCO-System.** – Obwohl die BCO-1,4-Dicarbonsäure-Moleköl im Kristall keine Symmetrie aufweist, entsprechen die beobachteten Atomlagen in guter Näherung einer  $C_{2v}$ -Symmetrie der Moleköl als Ganzes sowie einer  $D_{3h}$ -Symmetrie des BCO-Gerüsts; die Abweichungen von der letzteren Symmetrie sind hierbei statistisch nicht signifikant. Es ist bemerkenswert, dass die  $D_{3h}$ -Mittelwerte der Bindungslängen und -winkel mit den von GLEICHER & SCHLEYER aus einer Spannungsminimierungsrechnung erhaltenen Werten [8] identisch sind. Im Zusammenhang mit der folgenden Diskussion scheint es nützlich, auf die geometrischen Einschränkungen im BCO-Gerüst hinzuweisen, die von der Ringverknüpfung und der relativ hohen Symmetrie des Systems herrühren.

Das verdrillte  $D_3$ -Gerüst ist durch nur 4 unabhängige Geometrie-Parameter vollständig definiert. Diese Parameter lassen sich z. B. entweder als die in Fig. 3 eingetragenen 4 cartesischen Koordinaten oder als ein Satz von 4 internen Parametern, beispielsweise 2 symmetrieeunabhängige Bindungslängen, ein Bindungswinkel und ein Torsionswinkel, wählen. Da unser Interesse im wesentlichen der Änderung der molekularen Energie beim Verdrillen gilt, nehmen wir vereinfachend konstante Bindungslängen an und wählen darüberhinaus die beiden symmetrieeunabhängigen Bindungslängen bequemerweise gleich. Das BCO-Gerüst lässt sich dann bei  $D_3$ -Symmetrie mit nur 2 Parametern beschreiben, die im Falle von  $D_{3h}$ -Symmetrie durch eine weitere einschränkende Beziehung verknüpft sind.

Fig. 4 zeigt, wie die 4 Variablen  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\theta_1$  und  $\theta_2$  (Fig. 3) voneinander abhängen, wenn man ein beliebiges Paar aus diesem Parameter-Quartett ändert. (Einige formelmäßige geometrische Zusammenhänge im BCO-System – u. a. die anschliessend aufgezählten wichtigen Beziehungen – sind im Anhang besprochen.) Im einzelnen ist besonders aufschlussreich, festzustellen, in welchem Mass sich  $\omega_1$  vom  $D_{3h}$ -Wert ( $60^\circ$  für  $\theta_1 = \theta_2 = 109,5^\circ$ ) entfernt, wenn  $\omega_2$  von  $0^\circ$  abweicht. Man kann zeigen, dass im interessierenden Bereich mit näherungsweise tetraedrischen Winkeln  $\theta_1$  und  $\theta_2$

$$|\omega_1| \approx \frac{3}{5} \omega_2 + \frac{\pi}{3} \quad (1)$$

gilt (Fehler  $< 3\%$  für  $\omega_2 < 20^\circ$ ). Als Mass für die Verdrillung des BCO-Systems ist anstelle des Torsionswinkels  $\omega_2$  gleichermaßen der Verdrillungswinkel  $\varphi$  geeignet, der

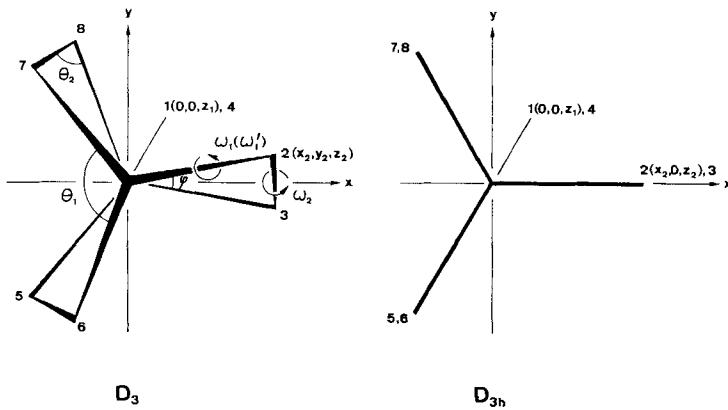


Fig. 3. Geometrische Parameter im BCO-System

sich als Torsionswinkel  $C(2)-C(1) \dots C(4)-C(3)$  formulieren lässt (Fig. 3; Tab. 9). Bei tetraedrischem  $\theta_2$  lässt sich folgender Zusammenhang zwischen  $\varphi$  und  $\omega_2$  herleiten, der für  $\omega_2 < 20^\circ$  in guter Näherung erfüllt ist (Fehler < 1%):

$$\varphi \approx \frac{3}{5} \omega_2. \quad (2)$$

Für den  $D_{3h}$ -Fall ( $\omega_2 = 0$ ) sind die beiden Winkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$  über

$$2 \cos \theta_1 = 3 \cos^2 \theta_2 - 1 \quad (3)$$

verknüpft. Diese Beziehung ist für  $\theta_1 = \theta_2 = 109,5^\circ$  erfüllt. Bei kleinen Abweichungen  $\Delta\theta$  vom Tetraederwinkel gilt näherungsweise (für  $\Delta\theta < 5^\circ$  ist der Fehler < 10%):

$$\Delta\theta_1 \approx -\Delta\theta_2. \quad (4)$$

**Geometrie und Spannung im BCO-System.** – Zur Berechnung von Gleichgewichtskonformation und Spannung einer Molekel hat sich das Konzept der unabhängigen, additiven Teilspannungen bewährt, wie die umfangreichen Arbeiten von WESTHEIMER [25], HENDRICKSON [26], WIBERG [27], LIFSON [28] und anderen eindrücklich demonstrieren. Im Sinne einer solchen Separation verschiedener Spannungsfaktoren – Bindungswinkel-, Torsionsspannung, Wechselwirkung zwischen nichtgebundenen Atomen (die Bindungslängenspannung wird hier nicht berücksichtigt) – werden im folgenden qualitativ die Einflüsse der Teilspannungen hinsichtlich des BCO-Konformationsproblems diskutiert. Zunächst zeigt Fig. 4, dass das BCO-Gerüst bis etwa  $\omega_2 = 20^\circ$  ( $\varphi \approx 12^\circ$ ) mit nur geringfügigen Winkeländerungen verdrillt werden kann; für  $\theta_2 = 109,5^\circ$  und  $\omega_2 = 20^\circ$  liefert Fig. 4 z. B.:  $\theta_1 = 107,9^\circ$  (siehe auch Anhang, Bezie-

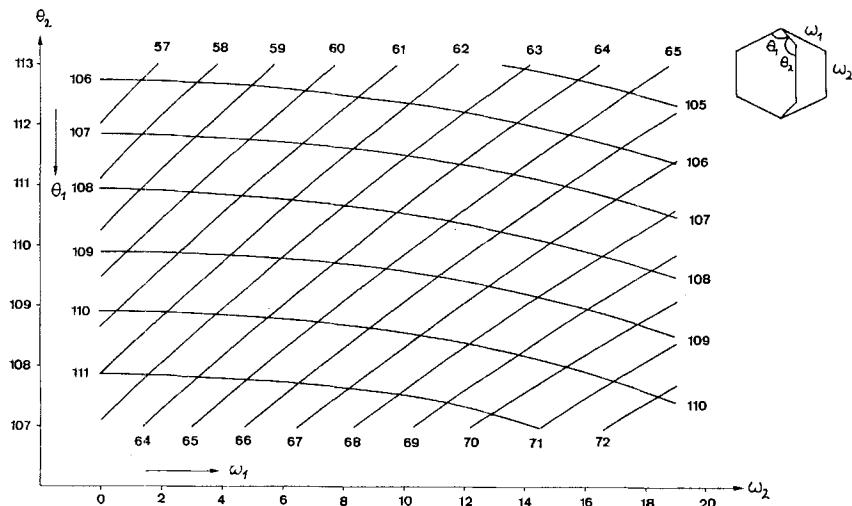


Fig. 4. Verknüpfung wichtiger interner Parameter im BCO-System

hung (9)). Dies entspricht der Erfahrung, dass ein DREIDING-Modell des BCO-Systems mit nahezu konstanten Bindungslängen und -winkeln leicht verdrillbar ist, und deutet

darauf hin, dass bei schwacher Verdrillung die Änderung der Baeyer-Spannung gering sein muss.

Die mit der Verdrillung verbundene Änderung der PITZER-Spannung dürfte ebenfalls gering sein, insbesondere für den interessierenden Fall  $\theta_1 \approx \theta_2 \approx 109,5^\circ$ , der für die ekliptische  $D_{3h}$ -Konformation  $\omega_1 \approx 60^\circ$  ergibt. Beim Verdrillen nimmt der Spannungsbeitrag der  $\omega_2$ -Torsion ab (Abweichung von  $0^\circ$ ), wogegen der der  $\omega_1$ -Torsion zunimmt (Abweichung von  $60^\circ (\Delta\omega_1)$ ). Auf der einen Seite liegen 6  $\omega_1$ - und 3  $\omega_2$ -Torsionen vor, während andererseits aus (1) folgt, dass  $\Delta\omega_1 \approx 3/5 \omega_2$ . Bei ungefähr gleichen Torsionsbarrieren fällt es also schwer, eine Aussage über die, auf jeden Fall geringe, Änderung der PITZER-Spannung beim Verdrillen zu machen.

Zur Diskussion der Wechselwirkungen zwischen nichtgebundenen Atomen kann man den Standpunkt vertreten, dass 1,4-Wechselwirkungen weitgehend durch eine geeignete Wahl der Potentialfunktionen für Winkel- und Torsionsspannung berücksichtigt werden können und nicht separat behandelt werden müssen [28]. Der relativ kurze Abstand zwischen den Brückenkopf-C-Atomen ( $\sim 2,55 \text{ \AA}$  für  $D_{3h}$ -Symmetrie und tetraedrische Winkel) soll trotzdem besprochen werden, da er eine Schlüsselstellung in der Diskussion von GLEICHER & SCHLEYER [8] einnimmt. Diese Autoren folgerten, der C(1) ... (4)-Abstand werde beim Übergang zur verdrillten  $D_3$ -Form weiter verkürzt; dieser Schluss ist indessen nicht zwingend: beispielsweise ist leicht einzusehen, dass der C(1) ... C(4)-Abstand beim Verdrillen zunimmt, wenn man  $\theta_2$  festhält. In jedem Fall zeigt die folgende Argumentation, dass die C(1) ... C(4)-Wechselwirkung kaum stark abstossend sein kann. Im Vergleich zum  $D_{3h}$ -BCO-Gerüst mit tetraedrischen Winkeln ergeben die Resultate unserer Analyse eine schwache Elongation des Gerüsts:  $\theta_2$  (gemittelt über ein  $D_{3h}$ -symmetrisches BCO-Gerüst) =  $110,0^\circ$  (entsprechend  $\theta_1 = 109,0^\circ$ ). In unserem untersuchten 1,4-disubstituierten Derivat liegt jedoch der  $\theta_1$ -Gleichgewichtswinkel sicherlich nahe bei  $109,5^\circ$  (quaternäres C-Atom), während der entsprechende Wert für  $\theta_2$  etwa  $112,7^\circ$  beträgt (sekundäres C-Atom [28]). Für jede vernünftige Kraftkonstantenwahl liegt demnach das Minimum der BAAYER-Spannung bei einer BCO-Geometrie mit  $\theta_2 > \theta_1$ . Da die beobachtete Elongation geringfügig ist und wenigstens zum Teil auf BAAYER-Spannung zurückgeführt werden kann, darf man schliessen, dass der C(1) ... C(4)-Abstossung in BCO selbst keine besondere Bedeutung zukommt; im Brückenkopfcarbonium-Ion dürfte sie allerdings entscheidend zu einer Energieerhöhung des Systems beitragen, wie GLEICHER & SCHLEYER vorgeschlagen haben.

In der  $D_{3h}$ -Konformation liegen 6 äquivalente C(2) ... C(5)-Abstände vor. Beim Verdrillen verkürzen bzw. verlängern sich je 3 davon, so dass sich die Wechselwirkungsenergie in erster Näherung nicht ändern sollte. Bei  $D_{3h}$ -Symmetrie und Tetraederwinkeln betragen die 1,5-H ... H-Abstände zwischen den Methylengruppen  $2,50 \text{ \AA}$ , sind also nahezu optimal. Eine Verdrillung hat bei näherungsweise tetraedrischen Winkeln kaum einen Einfluss auf diese Abstände, während sich, analog, wie oben für die 2,5-C ... C-Abstände erörtert, die 1,6-H ... H-Abstände paarweise gegensinnig von ihrem  $D_{3h}$ -Wert entfernen. In erster Näherung ist also auch bei den H ... H-Wechselwirkungen kein energetischer Verdrillungseffekt zu erwarten.

Aus den obigen qualitativen Überlegungen geht klar hervor, dass bei einer leichten Verdrillung des BCO-Systems die Änderung der Gesamtspannungsenergie sehr gering sein muss. Wenn die  $D_{3h}$ -Konformation dem Energienminimum entspricht, dann steht

fest, dass in der Umgebung dieses Minimums der Potentialverlauf sehr flach sein muss; weist die  $D_3$ -Konformation die minimale Energie auf, dann muss die  $D_{3h}$ -Barriere zwischen den beiden enantiomeren  $D_3$ -Konformationen klein sein. Bei Zimmertemperatur handelt es sich im letzteren Fall um ein schwingendes System mit Doppelminimum-Potential bzw. um ein statistisches Gemisch beider enantiomerer Konformationen. Die von uns beobachteten Atomlagen weichen nicht signifikant von der  $D_{3h}$ -Symmetrie ab; diese Beobachtungen beziehen sich jedoch nicht auf die Struktur einer einzelnen starren Molekel, sondern sie stellen die Struktur einer raum- und zeitgleich mittelten Molekel dar und sind deshalb ebenso gut verträglich sowohl mit einer statistischen Mischung leicht verdrillter Molekeln als auch mit einem um die dreizählige Achse schwingenden System. Die Analyse der anisotropen thermischen Ellipsoide der Atome auf der Basis von Translations- und Rotationsschwingungen des als starrer Körper betrachteten BCO-Gerüsts (s.u.) führt zu einem Erwartungswert von  $5,9 \pm 0,2^\circ$  für die Amplitude der Libration um die dreizählige Achse. Dabei können wir prinzipiell nicht zwischen einer In-Phase-Bewegung der beiden gegenüberliegenden Molekelhälften (reine Rotation) und einer gegenphasigen Bewegung (Verdrillung) unterscheiden. Immerhin liefern diese Ergebnisse eine obere Grenze von  $11,8^\circ$  für den Erwartungswert des Verdrillungswinkels  $\langle\varphi^2\rangle^{1/2}$ ; ein Schluss über die relativen Energien der  $D_3$ - bzw.  $D_{3h}$ -Konformationen ist dagegen nicht möglich.

Die flache Potentialkurve ist in besonderem Maße empfindlich gegenüber Störungen des BCO-Systems durch die Umgebung. Aus der Kristallstrukturanalyse von 1-Bicyclo[2.2.2]octylmethyl-brosylat bestimmten CAMERON, FERGUSON & MORRIS [15] die drei im Kristall symmetrieunabhängigen Torsionswinkel  $\omega_2$  zu  $4,7^\circ$ ,  $5,1^\circ$  und  $5,4^\circ$ . (Als Standardabweichung schätzten die Autoren  $0,7^\circ$  und übernahmen diesen Wert offensichtlich von den Standardabweichungen der Bindungswinkel im BCO-Skelett; ein realistischerer Wert [29] ist  $1,1^\circ$ .) Die Autoren nahmen an, es sei unwahrscheinlich, dass diese Torsionswinkel durch Wechselwirkungen mit dem Substituenten oder durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen beeinflusst werden und schlossen deshalb, die stabile Konformation der BCO-Molekel selbst müsse schwach verdrillt sein (Symmetrie  $D_3$ ). Dies hätte zur Folge, dass die Energiebarriere zwischen den beiden enantiomeren BCO-Gerüsten im kristallinen Derivat genügend hoch ist, um einen schnellen Übergang bei Zimmertemperatur zu verhindern und weiter, dass dies auch für die beiden  $D_3$ -Enantiomeren von BCO selbst zutrifft, wenn die Wechselwirkung mit dem Substituenten und Nachbarmolekülen als vernachlässigbar betrachtet wird. Unsere Diskussion ergibt, dass die Änderung der Spannungsenergie beim Übergang eines Enantiomeren in das andere sehr gering sein muss. Die weiter unten beschriebenen Berechnungen haben gezeigt, dass der Energiebarriere ein oberer Grenzwert von der Größenordnung  $0,1 \text{ kcal/Mol}$  zukommt. Selbst wenn man den nur näherungsweisen Charakter dieser Rechnungen berücksichtigt, kann dieser Wert kaum um einen Faktor 100 oder mehr falsch sein, der für eine Barriere erforderlich wäre, die bei Zimmertemperatur einen Chiralitätswechsel verhinderte. Akzeptiert man die experimentellen Ergebnisse von CAMERON, FERGUSON & MORRIS, so folgt, dass die aus Wechselwirkungen mit dem Substituenten oder benachbarten Molekülen resultierende Störung des BCO-Systems genügend gross ist, um eine Asymmetrie der Potentialkurve zu verursachen, so dass das eine  $D_3$ -Minimum merklich stabiler wird als das andere.

**Semiempirische Berechnung des Verdrillungspotentials.** – Zum Zweck einer genaueren Abwägung der Einflüsse der verschiedenen Teilspannungen haben wir versucht, unter Verwendung semiempirischer Potentialfunktionen den Energieverlauf beim Verdrillen des BCO-Systems zu schätzen. Die Hauptschwierigkeit einer solchen Rechnung liegt darin, dass die korrekten Potentialfunktionen unbekannt sind. Man kann sich sogar fragen, ob das ganze Konzept der Additivität unabhängiger Teilspannungen für ein System mit so vielen geometrischen Einschränkungen überhaupt noch gültig ist. Andererseits stellt das BCO-System mit seinem durch nur 2 Parameter definierten Gerüst eine günstige Gelegenheit für solche Rechnungen dar, da nicht nur das Energieminimum, sondern die ganze Potentialfläche ohne übermässigen Rechenaufwand erhalten werden kann.

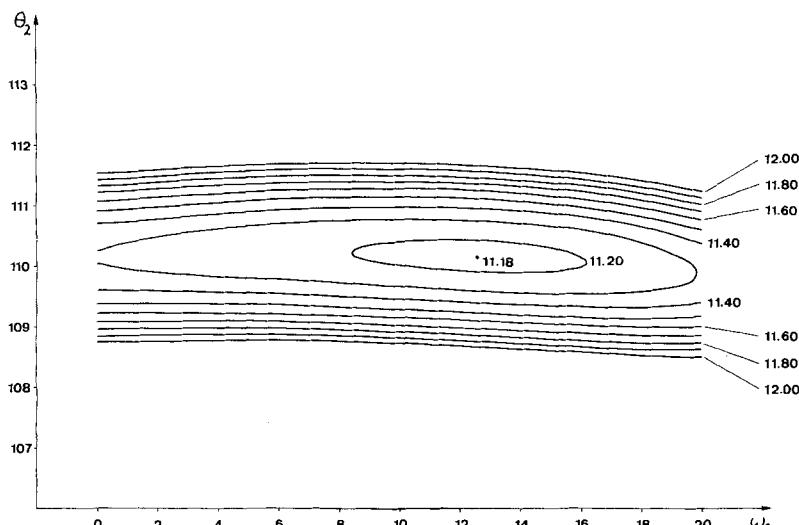


Fig. 5. Verdrillungspotentialfläche des BCO-Systems, erhalten aus einer semiempirischen Spannungsrechnung

Energien in kcal/Mol. Für die der Darstellung zugrunde liegenden Rechnung wurden folgende Teilspannungs-Potentialfunktionen verwendet:

- Bindungslängenspannung nicht berücksichtigt.
- Winkelspannung

$$E(\theta) = A(\pi/180)^2 (\theta - \theta_E)^2;$$

für  $\theta_2$  wurde  $A$  zu 85 kcal/Mol gewählt und dieser Wert für  $\theta_1$  um 5% erhöht [30]. Als Gleichgewichtswinkel  $\theta_E$  wurden für  $\theta_2$  112,7° und  $\theta_1$  (112,7 + 109,5)/2 = 111,1° angenommen.

- Torsionsspannung

$$E(\omega) = V_3 (1 + \cos 3\omega);$$

für  $V_3$  wurde die halbe Propan-Barriere (1,7 kcal/Mol) eingesetzt und für  $\omega_1$  und  $\omega_2$  der gleiche Wert angenommen.

- Wechselwirkungen nicht gebundener Atome: Berücksichtigung fanden nur H ... H-Wechselwirkungen, und unter diesen nur solche zwischen Methylen-Wasserstoffatomen verschiedener Äthylenbrücken. Die H-Koordinaten wurden unter Annahme lokaler  $C_{2v}$ -Symmetrie der Methylengruppen berechnet (CH-Abstand 1,108 Å; HCH-Winkel (Grad) = 109,5 – 0,3 (CCC-Winkel – 112,7)). Wechselwirkungspotential:  $E(r_{H \dots H}) = 10^4 \exp(-4,60 r_{H \dots H}) - 49,2/r^6_{H \dots H}$  [30].

Wir haben diese Potentialfläche für mehrere Sätze von Potentialfunktionen berechnet. Unter der Annahme von  $D_3$ -Symmetrie und gleich langen, konstanten Bindungslängen werden für eine Serie von Paaren der als unabhängige Parameter gewählten Größen  $\omega_2$  und  $\theta_2$  cartesische Atomkoordinaten berechnet und daraus alle erforderlichen internen Parameter ermittelt. Mit diesen «chemischen Koordinaten» – Atomabstände, Bindungswinkel, Torsionswinkel – werden anschliessend die Teilspannungen unter Heranziehung semiempirischer Potentialfunktionen berechnet. Ein typisches Beispiel (Wahl der Potentialfunktionen im wesentlichen entsprechend den Vorschlägen von BIXON & LIFSON [28]) ist in Fig. 5 wiedergegeben. Das Energieminimum liegt bei  $\omega_2 = 12,6^\circ$  ( $\varphi = 7,6^\circ$ ) und  $\theta_2 = 110,2^\circ$  (entsprechend  $65,8^\circ$  und  $108,1^\circ$  für  $\omega_1$  bzw.  $\theta_1$ ; s. Fig. 4). Für  $\omega_2 = 0^\circ$  ( $D_{3h}$ ) erhält man ein Minimum bei  $\theta_2 = 110,2^\circ$  ( $\theta_1 = 108,7^\circ$ ). Die  $D_{3h}$ -Energieschwelle beläuft sich auf nur 0,120 kcal/Mol. Für die Energie des Minimums resultiert ein Wert von 11,2 kcal/Mol. Eine Inspektion des Verlaufs der Teilspannungen dieses Beispiels für  $\theta_2 = 110,2^\circ$  zeigt, dass die PITZER-Spannung und die Spannung infolge der H ... H-Wechselwirkungen beim Verdrillen anfänglich etwas stärker abnehmen als die BAAYER-Spannung ansteigt. Bei grösseren Verdrillungen wird die nun rascher wachsende Winkelspannung bei weiter fallender Torsionsspannung dominant; die Spannung infolge der H ... H-Wechselwirkungen läuft hierbei durch ein Minimum und nimmt anschliessend wieder zu. Eine Änderung der Potentialfunktionen innerhalb vernünftiger Grenzen führt zu keinem wesentlichen Unterschied in der allgemeinen Form der Potentialfläche: eine Erhöhung der Kraftkonstanten für Winkeldeformationen benachteiligt die verdrillte Konformation ebenso wie die relative Vergrösserung der  $\theta_1$ -Kraftkonstanten gegenüber dem  $\theta_2$ -Wert. Im gleichen Sinne wirkt eine Erhöhung der  $\omega_1$ - gegenüber der  $\omega_2$ -Barriere: rechnet man z. B. anstelle der Propanbarriere (3,4 kcal/Mol, Fig. 5) mit der von Isobutan (3,9 kcal/Mol), so sinkt die  $D_{3h}$ -Energieschwelle von 0,120 kcal/Mol auf 0,080 kcal/Mol. Die Einführung einer C ... C-Wechselwirkung (Potential aus [30]) dagegen führt zu einer leichten Begünstigung der verdrillten Konformation.

Ein wichtiges Ergebnis dieser semiquantitativen Berechnungen ist, dass die allgemeine Form des Potentialverlaufs von der Wahl der Teilspannungspotentialfunktionen nicht wesentlich beeinflusst wird. Nach Fig. 5 stellt sich die Potentialfläche als ein langer schmaler Graben dar, dessen Längsachse einer Variation in  $\omega_2$  entspricht. Fig. 6 zeigt einen Schnitt durch die Potentialfläche der Fig. 5 für  $\theta_2 = 110,2^\circ$ ; das breite Doppelminimum gibt nochmals die geringe Energieänderung bei der Verdrillung wieder.

Mit der Kenntnis des Verdrillungspotentials sind wir nun in der Lage, nach Lösung des zugehörigen Schwingungseigenwertproblems einige Eigenschaften der Verdrillungsschwingung der BCO-Molekel zu untersuchen. Der flache Potentialverlauf lässt eine Schwingung von relativ niedriger Frequenz erwarten, die nur schwach mit den übrigen Schwingungen des BCO-Systems koppeln dürfte; es scheint deshalb erlaubt, das Problem ohne explizite Normalkoordinatenanalyse eindimensional zu behandeln. CHAN, ZINN & GWINN [31] haben die Wahl einer geeigneten Normalkoordinate für einen ähnlichen Fall diskutiert und im Lichte ihrer Schlussfolgerungen stellt  $\omega_2$  als Normalkoordinate für unser System eine günstige Wahl dar (s. auch [4]). Im folgenden beschreiben wir die Lösung des Eigenwertproblems und einige Konsequenzen für unsere Problemstellung.

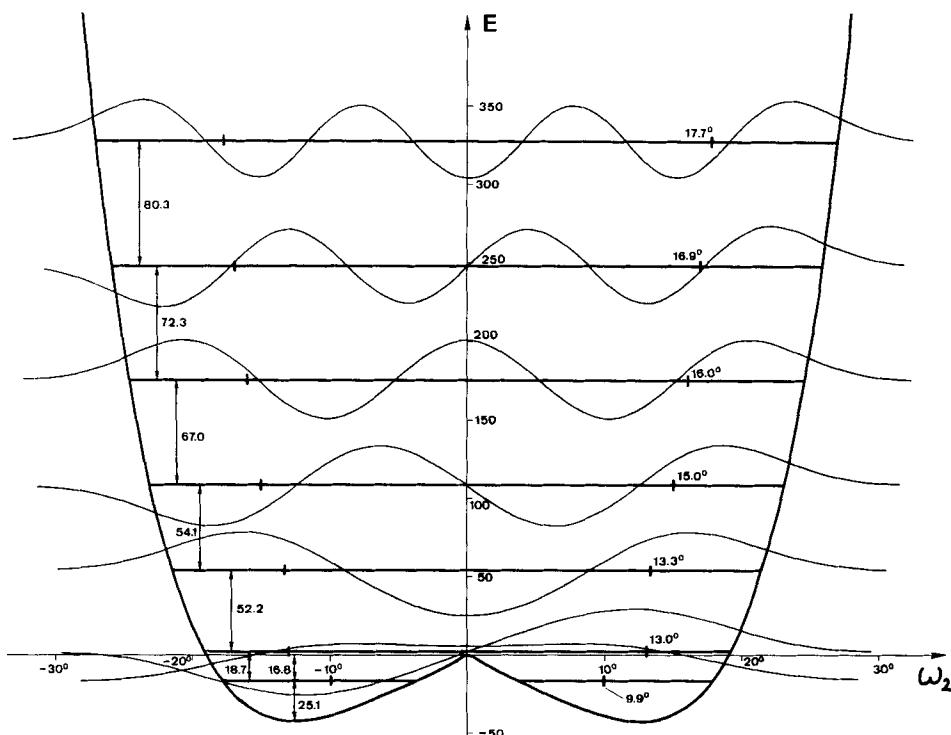


Fig. 6. Eigenwerte und Eigenfunktionen des aus der Spannungsrechnung von Fig. 5 resultierenden Verdrillungspotentials

Energiedifferenzen in  $\text{cm}^{-1}$ ; rechts sind die  $\sqrt{\langle \omega_2^2 \rangle}$ -Werte der einzelnen Eigenwerte angegeben.

Zur Berechnung der Energie-Eigenwerte und Eigenfunktionen unseres nichtharmonischen Oszillators haben wir ein Näherungsverfahren benutzt<sup>3)</sup>), das gestattet, das Potential ohne Parametrisierung punktweise an einer Serie von Stützstellen zu verarbeiten. Als Basisfunktionen werden die Eigenfunktionen  $\exp(ikx)$  des freien Elektrons (LCFEMO) angesetzt und die entsprechenden Koeffizienten über eine Variationsrechnung ermittelt. CHAN, ZINN, FERNANDEZ & GWINN benutzten für ähnliche Rechnungen die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators als Basisfunktionen bei Verwendung eines algebraischen Ausdrucks für das Potential [32]. Das Ergebnis einer Rechnung mit den 40 tiefsten FEMO's ist in Fig. 6 graphisch dargestellt. BRÜESCH [5] berechnete mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse für die energieärmste  $A_1''$ -Schwingung (die Drillschwingung bildet in  $D_{3h}$  eine Basis für diese irreduzible Darstellung) eine Frequenz von  $65 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert für die harmonische Approximation verträgt sich gut mit den unteren Eigenwertintervallen unserer Rechnung:  $18.7$ ;  $52.2$ ;  $54.1$ ;  $67.0$ ;  $72.3$ ;  $80.3 \text{ cm}^{-1}$ ; Die tiefste Frequenz von  $18.7 \text{ cm}^{-1}$  ist stark von der Störung durch das flache  $D_{3h}$ -Maximum beeinflusst und fällt infolgedessen für einen Vergleich aus. MCFARLANE & ROSS [4] berechneten mit einem früher angenommenen

<sup>3)</sup> Wir möchten den Herren Prof. E. HEILBRONNER und Dr. P. A. STRAUB herzlich für die Unterstützung bei der Benützung ihres Rechenverfahrens und -programms danken.

Valenzkraftfeld für die Torsionsschwingung eine Frequenz von  $204 \text{ cm}^{-1}$ , beurteilten diesen Wert jedoch als sehr fragwürdig. Schwingungsspektroskopischen Messungen steht im Wege, dass eine  $A_1''$ -Schwingung in  $D_{3h}$  sowohl IR.- als auch RAMAN-inaktiv ist.

**Librations- und Verdrillungsbewegung des BCO-Systems im untersuchten Kristall.** – Bei den geringen berechneten Drillschwingungsfrequenzen ist auch im Kristall mit der Möglichkeit beachtlicher Torsionsbewegungen um die 3-zählige Achse zu rechnen, zumal durch die Verdrillung an der nahezu sphärischen äusseren Gestalt des BCO-Systems kaum etwas geändert wird. Die Berechnung von Elektronendichteschnitten in den beiden Ebenen der spiegelbildlich äquivalenten Dreiergruppen von Methylen-C-Atomen sollte einen ersten Hinweis auf das Ausmass einer solchen Bewegung geben; wie die Betrachtung von Fig. 7 zeigt, ist es nicht so gross, als dass eine ausgeprägte Elliptizität der Elektronendichtemaxima ins Auge spränge (vgl. hierzu [17]). Andererseits geht aus Tab. 6 hervor, dass die Richtungen der grössten Eigenwerte der Temperaturfaktor-ellipsoide der Methylen-C-Atome mehr oder weniger senkrecht zu den Ebenen durch die 4 C-Atome der Äthylenbrücken stehen. Dies spricht für eine

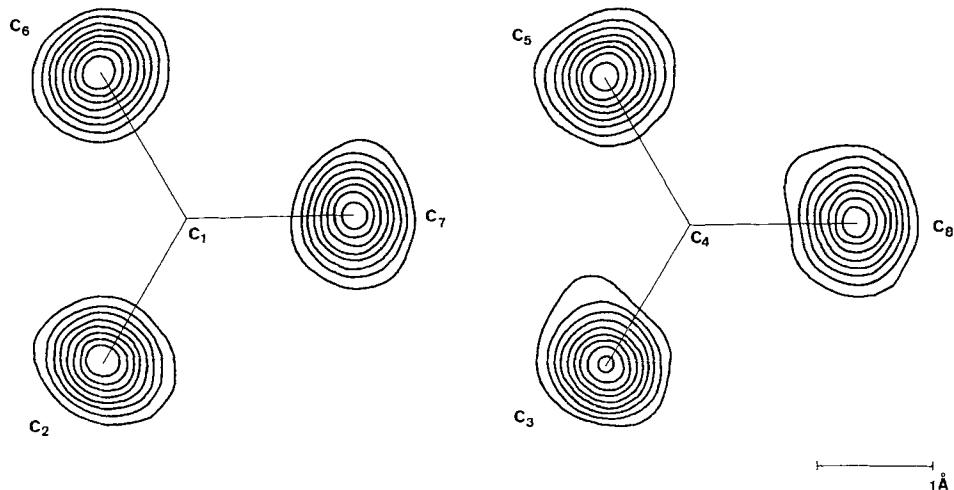


Fig. 7. Elektronendichteschnitte durch die beiden spiegelbildlich äquivalenten Dreiergruppen von Methylen-C-Atomen

Äquidistanz der Höhenlinien  $1 \text{ eÅ}^{-3}$ ; Beginn mit  $2 \text{ eÅ}^{-3}$ .

starke Korrelation der Bewegung dieser Atome im Sinne einer Libration um die 3-zählige Achse. Die Ergebnisse einer Analyse [33] der anisotropen Temperaturfaktorellipsoide auf der Basis von Translations- und Rotationsbewegungen des als starrer Körper betrachteten BCO-Gerüsts sind in Tab. 10 zusammengestellt.

Der aus den Temperaturfaktorellipsoiden ermittelte Librationstensor ist stark anisotrop; die Achse maximaler Libration schliesst mit der 3-zähligen Achse des BCO-Systems einen Winkel von lediglich  $3,5^\circ$  ein. Der entsprechende Erwartungswert der grössten Rotationsamplitude ist  $5,9 \pm 0,2^\circ$ ; dies stellt eine obere Grenze für den Erwartungswert des halben Verdrillungswinkels dar, der sich aus Anteilen für die gleich-

phasige Rotationsbewegung beider Molekelhälften und für ihre gegensinnige eigentliche Verdrillungsbewegung zusammensetzt. Da nur quadratische Erwartungswerte für die Amplituden der Temperaturbewegung beobachtet werden können, ist eine Unterscheidung beider Bewegungstypen auf dem Wege einer Analyse der anisotropen

Tabelle 10. Resultate der Analyse der Translations- und Rotationsbewegungen des BCO-Systems

In die Ausgleichsrechnung gehen nur die 8 C-Atome des BCO-Gerüsts ein. Die Eigenvektoren beziehen sich auf das Koordinatensystem von Tab. 5. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten angegebenen Stelle.

$T(\text{\AA}^2) =$	$L(\text{Grad}^2) =$		
$\begin{bmatrix} 0,0371(15) & -0,0015(11) & 0,0004(11) \\ & 0,0341(15) & -0,0001(11) \\ & & 0,0204(15) \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1,03(2,90) & -1,03(1,90) & 2,10(1,76) \\ & 1,03(2,98) & -0,27(1,77) \\ & & 35,26(2,61) \end{bmatrix}$		
Eigenwerte und Eigenvektoren von $T$ und $L$			
(\text{\AA}^2)	$l$	$m$	$n$
0,0204	-0,0256	0,0036	0,9997
0,0335	0,3798	0,9250	0,0064
0,0377	-0,9247	0,3799	-0,0250
	(Grad <sup>2</sup> )	$l$	$m$
	-0,05	0,7278	0,6848
	1,98	0,6831	-0,7287
	35,39	-0,0612	0,0098
Güte der Anpassung: $(\Sigma(\Delta U_{ij})^2/\text{Freiheitsgrade})^{1/2} = 0,0028^*$			

- \*) Die Einbeziehung des Schraubungstensors in die Analyse [34] ändert diese Grösse kaum, wie man das für ein System mit – hier in guter Näherung verwirklichter –  $D_{3h}$ -Symmetrie erwartet.

Temperaturfaktorkoeffizienten nicht möglich. Machen wir die Annahme, dass das aus der semiempirischen Spannungsrechnung stammende Verdrillungspotential auch für das im Kristall vorliegende BCO-Gerüst gilt, so lässt sich der Anteil der Verdrillungsbewegung an der Libration um die 3-zählige Achse roh abschätzen.

Für die einzelnen Energie-Eigenwerte sind mit Hilfe der zugehörigen Eigenfunktionen quantenmechanische Erwartungswerte von  $\omega_2^2$  berechenbar, deren Mittelwert unter Annahme BOLTZMANN-bevölkerter Niveaux nach einfacher Umrechnung einen Erwartungswert  $\langle \varphi^2 \rangle^{1/2}$  liefert. Für Zimmertemperatur ergibt diese Rechnung  $\langle \omega_2^2 \rangle^{1/2} = 14,2^\circ$ , entsprechend  $\langle \varphi^2 \rangle^{1/2} \approx 8,5^\circ$ , gut vereinbar mit dem oberen Grenzwert  $11,8^\circ$  aus der Analyse der anisotropen Temperaturbewegung. MORINO, KUCHITSU & YOKOZEKI ermittelten bei ihrer Elektronenbeugungsuntersuchung [9] an gasförmigem BCO einen Wert von ca.  $12^\circ$  für  $\langle \omega_2^2 \rangle^{1/2}$ , entsprechend  $\langle \varphi^2 \rangle^{1/2} \approx 7,2^\circ$ . Die Übereinstimmung mit unserem berechneten Wert ist im Rahmen der einfachen Spannungsrechnung kaum besser zu erwarten. Es ist nicht überraschend, dass ähnliche Rechnungen für Cyclobutanderivate nicht zum Ziel führten, da hier bei CCC-Winkeln in der Nähe von  $90^\circ$  die Potentialfunktion für die Winkelspannung in der harmonischen Approximation nicht mehr brauchbar ist [31] [35].

In Fig. 8 sind die berechneten Erwartungswerte  $\langle \omega_2^2 \rangle$  der einzelnen Energieeigenwerte gegen die Schwingungsquantenzahl aufgetragen. Dieses Diagramm führt uns wieder zum Ausgangspunkt unserer Untersuchung zurück. Eine Betrachtung der Gestalt der Eigenfunktion des Grundzustandes (Fig. 6) zeigt, dass auch am absoluten Nullpunkt eine erhebliche Wahrscheinlichkeit besteht, die BCO-Molekel in der  $D_{3h}$ -Konformation anzutreffen. Die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten verlangt bei einer Barriere von  $0,1 \text{ kcal/Mol}$  für eine 10-stündige Halbwertszeit einer monomolekularen Reaktion eine Temperatur von  $1,4 \text{ K}$ , berücksichtigt jedoch nicht

den hier beträchtlichen Tunneleffekt. Die Alternativen –  $D_{3h}$ -Konformation mit Verdrillungsschwingung grosser Amplitude oder rasches Pendeln zwischen den enantiomeren  $D_3$ -Konformationen – sind also nicht durch Beugungsversuche unterscheidbar. GWINN und Mitarbeiter haben jedoch in eingehenden Analysen der Mikrowellenspektren von Trimethylenoxid und -sulfid gezeigt [31] [32] [35], dass sich solch subtile Unterschiede aus dem Verlauf der Rotationskonstanten der einzelnen Schwingungszustände erkennen lassen. Im einzelnen konnten sie nachweisen, dass sich die Rota-

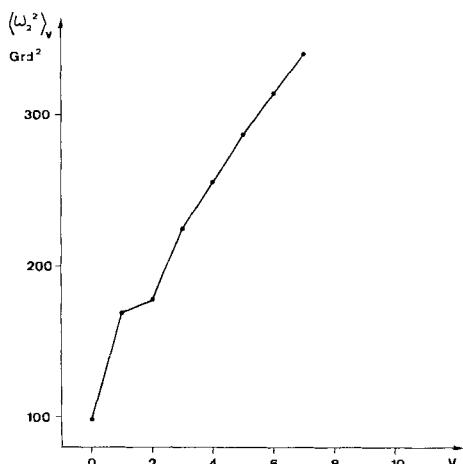


Fig. 8. Darstellung der Erwartungswerte von  $\omega_2^2$  für die einzelnen Niveaus der Verdrillungsschwingung ( $v$ : Schwingungsquantenzahl).

tionskonstanten bei Vorliegen eines Doppelminimums in charakteristischer Weise zickzack-artig mit der Schwingungsquantenzahl ändern (die in Fig. 8 dargestellten Erwartungswerte von  $\omega_2^2$  gehen in die Trägheitsmomente der BCO-Moleköl und damit in die Rotationskonstanten ein und zeigen einen analogen Verlauf wie die letzteren), während Potentiale mit einem einfachen Minimum zu einem monotonen Verlauf der Rotationskonstanten führen. SCHARPEN & LAURIE [36] konnten auf diese Weise noch eine Barriere von 0,022 kcal/Mol für das Umklappen des Vierrings im Cyclobutanon feststellen. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen im fernen Infrarot gestatteten in ähnlichen Fällen ebenfalls genaue Potentialberechnungen [37]. Aus der erwähnten mikrowellenspektroskopischen Untersuchung von 1-Bicyclo[2.2.2]octylchlorid und -bromid durch NETHERCOT & JAVAN [3] geht eine Vibrationsstruktur der Rotationsabsorption hervor, ohne dass jedoch für unser Problem interessante quantitative Auskünfte gegeben werden.

Zusammenfassend stellen wir also fest, dass der Energieunterschied zwischen der  $D_{3h}$ -Konformation der BCO-Moleköl und einer schwach verdrillten  $D_3$ -Konformation gering sein muss. Unter diesen Umständen überfordert die Frage nach der relativen Stabilität der beiden Konformationen, mit anderen Worten, die Frage, ob das Verdrillungspotential ein einfaches oder doppeltes Minimum aufweist, die Aussagekraft einer RÖNTGEN-Analyse, wie eine Lösung des Schwingungseigenwertproblems zeigt. In dieser Situation sollte jedoch die Mikrowellenspektroskopie auf Grund der Ergeb-

nisse von Untersuchungen an ähnlich flexiblen Systemen einen entscheidenden Beitrag zur Lösung unseres Problems leisten können.

**BCO-verwandte Systeme.** -- Ähnliche energetische Überlegungen wie für BCO lassen sich für Chinuclidin und 1,4-Diaza-BCO anstellen. Eine Voraussage, welche Konformation gegenüber dem Kohlenwasserstoff zu bevorzugen ist, erscheint schwierig<sup>4)</sup>. Unter anderem dürften sich die Torsionsbarrieren um die Brückenkopf-CN- bzw. -CC-Bindungen bei Werten von 4,4 kcal/Mol für Trimethylamin bzw. 3,9 kcal/Mol für Isobutan [39] nicht stark unterscheiden. Dies gilt ebenso für die Kraftkonstanten der Deformation der Brückenkopfwinkel [5]. Die Einführung einer Doppelbindung zwischen C(2) und C(3) sowie den symmetriäquivalenten C-Atomen hat beträchtliche Winkelspannungen zur Folge. Die Ergebnisse der RÖNTGEN-Analysen zweier Triptycenderivate [40] illustrieren die durch Beziehung (3) in  $D_{3h}$  gegebene Abhängigkeit von  $\theta_1$  und  $\theta_2$ . Auch bei Bicyclo[2.2.2]octen und -octadien ist auf Grund unserer geometrischen Überlegungen mit erhöhten Winkelspannungen zu rechnen, da eine Aufweitung von  $\theta_2$  spitzere Brückenkopfwinkel zur Folge hat; Elektronenbeugungsexperimente von MORINO, KUCHITSU & YOKOZEKI liefern hierfür eine Bestätigung [9]. Die von TURNER, MEADOR & WINKLER gemessenen relativ hohen Hydrierwärmen [1] finden also evtl. auch ohne Verdrillungshypothese eine Erklärung in gegenüber Cyclohexen verstärkten Winkelspannungen.

**Kristallstruktur der ACO-1,4-Dicarbonsäure.** -- Die BCO-Dicarbonsäuremoleköl besitzt im Kristall näherungsweise  $C_{2v}(mm^2)$ -Symmetrie. Die beiden Carboxylgruppen stehen hierbei senkrecht zu einer der drei Spiegelebenen des BCO-Systems (Fig. 2 & 9). Die vier C–O-Bindungslängen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. In Anbetracht der starken Temperaturbewegung der Carboxylsauerstoffatome dürfte im Kristall eine statistische Anordnung der C–O- und C–OH-Gruppen vorliegen [22] [41]. Die Sauerstoffatome schwingen am stärksten senkrecht zur Ebene der Carboxylgruppen (Tab. 6), wie dies auch bei vielen anderen Carbonsäuren festzustellen ist [42] [43]. Die Abschätzung einer C–O-Bindungslängenkorrektur im Sinne einer «riding motion» der Carboxylgruppen [44] ergibt in allen vier Fällen eine Bindungsverlängerung von ca. 0,03 Å.

<sup>4)</sup> In einer unlängst erschienenen Veröffentlichung beschreiben MEYERHÖFFER & CARLSTRÖM die Kristallstruktur eines an einem Methylenkohlenstoffatom substituierten Chinuclidinderivats [38] und fanden einen mittleren Verdrillungswinkel von 5,0°. Die Autoren schlossen hieraus auf eine verdrillte Konformation der unsubstituierten Chinuclidinmoleköl selbst, in ähnlicher Weise, wie dies CAMERON, FERGUSON & MORRIS für ihr BCO-Derivat folgerten [15]. Diese Schlussfolgerung scheint jedoch kaum gerechtfertigt, da die beiden diastereomeren Konformationen I und II einen genügend grossen Energieunterschied aufweisen dürften, um eine spürbare Asymmetrie in der Verdrillungspotentialfunktion hervorzurufen. Tatsächlich wurde im Kristall die Form I gefunden, in der sich der grosse Rest R aus seiner «axialen» Lage bezüglich eines Cyclohexanrings entfernt.

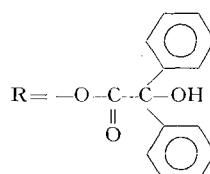


Tabelle 11. Struktur faktorliste

Tabelliert sind die beobachteten Strukturamplituden ( $100 \cdot F_o$ ) und ihre reziproken Standardabweichungen ( $10 \cdot 1/\sigma(F_o)$ ). Reflexe, für die  $2\sigma(F_o) < F_o < 4\sigma(F_o)$  und  $F_c < F_o$  gilt, sind mit \* gekennzeichnet.

0	2	985	29	0	16	4	359	1*	1	6	-11	281	8*	1	14	-7	678	17	2	4	-7	351	11*	2	11	2	741	15
0	0	11254	5	0	16	4	359	10*	1	6	-9	1042	24	1	15	-9	314	8*	2	4	-6	1906	20	2	11	3	374	12
1	6	477	20	0	17	5	420	14*	1	6	-8	1194	25	1	15	-8	653	16	2	4	-5	609	20	2	11	3	352	13
1	1	466	9	0	17	6	291	8*	1	6	-7	3068	15	1	15	-7	2538	17	2	4	-4	176	16	2	11	3	320	12
1	2	224	9*	0	17	7	3068	14*	1	6	-6	473	16	1	15	-6	1091	17	2	4	-3	893	26	2	11	3	307	10*
1	4	3459	63	0	18	6	362	17	1	6	-4	823	25	1	15	-1	572	12*	2	4	-2	893	26	2	12	3	322	11*
1	5	2002	27	0	18	7	931	23	1	6	-3	4242	12	1	15	0	336	15	2	4	-1	666	25	2	12	3	328	16
1	6	1287	29	0	20	6	593	11	1	6	0	507	22	1	15	5	318	9*	2	4	0	413	15	2	12	3	324	17
1	12	657	19	0	20	6	730	19	1	6	1	3259	15	1	15	7	415	11	2	4	5	291	19	2	12	0	1330	19
2	2	412	19	0	22	0	420	23	1	6	2	1352	23	1	15	9	503	15	2	4	4	1595	19	2	12	1	332	13
2	4	2422	30	0	24	0	420	22	1	6	3	1060	20	1	15	10	503	15	2	4	3	315	15	2	12	1	325	17
2	2	234	32*	0	24	0	420	21	1	6	0	1060	17	1	15	10	503	15	2	4	2	893	26	2	12	3	323	19*
2	3	5601	22	1	0	-10	1442	19	1	6	6	1340	21	1	16	-8	445	12	2	5	-13	428	11	2	13	-1	322	9*
2	4	452	39	1	0	-8	1442	19	1	6	6	1340	21	1	16	-6	465	14	2	5	-13	428	11	2	13	-1	322	9*
2	2	3224	30	1	0	-6	2570	12	1	6	6	572	13	1	16	-4	368	8*	2	5	-11	271	15	2	13	-1	325	20
2	2	789	19	0	0	-2	2411	21	1	6	11	591	14	1	16	0	807	23	2	5	-10	632	20	2	13	-1	324	19
2	8	554	19	1	0	-2	4247	17	1	7	-13	415	11	1	16	2	1423	15	2	5	-9	898	9	2	13	-1	325	17
2	10	173	68	1	0	-2	4247	17	1	7	-11	524	14	1	16	2	1423	15	2	5	-8	524	11	2	13	-1	325	17
3	4	3764	26	0	6	3063	11	1	7	-10	317	11*	1	17	-8	393	11	2	5	-6	1335	22	2	13	-3	775	13	
3	5	1913	48	0	10	671	15	1	7	-9	755	22	1	17	-7	291	11	2	5	-5	1173	23	2	13	-2	1592	17	
3	6	7033	17	1	7	-1	3432	15	1	7	-8	1518	19	1	17	-6	280	8*	2	5	-4	1173	23	2	13	-1	325	17
3	7	1052	44	1	7	-4	2237	19	1	7	-5	1974	18	1	19	-3	296	9*	2	5	-3	807	19	2	13	-2	791	17
3	11	508	8	1	-11	309	9*	1	7	-5	1141	23	1	17	-4	292	8*	2	5	-2	387	17	2	13	-3	821	24	
3	12	857	23	1	-8	2646	16	1	7	-4	2173	19	1	17	-5	364	10*	2	5	-1	2432	18	2	13	-3	819	16	
3	14	1016	22	1	-7	1509	21	1	7	-3	2064	20	1	17	-4	390	13	2	5	-1	1205	20	2	13	-3	805	10*	
3	15	281	11*	1	-7	1509	21	1	7	-3	2064	20	1	17	-4	390	13	2	5	-1	1205	20	2	13	-3	773	17	
4	2	3572	42	1	-7	1509	21	1	7	-3	2064	20	1	17	-4	390	13	2	5	-1	1205	20	2	13	-3	773	17	
4	3	283	13*	1	-7	1085	30	1	7	0	1167	25	1	17	-3	818	20	2	5	-4	3185	14	2	14	-1	446	12*	
4	4	3785	36	1	-7	1085	30	1	7	0	201	21	1	17	-3	818	20	2	5	-3	3070	14	2	14	-1	512	5*	
4	5	1073	17	1	-7	1085	30	1	7	0	201	21	1	17	-3	818	20	2	5	-2	2867	14	2	14	-1	512	5*	
4	7	1033	17	1	-7	1085	30	1	7	0	201	21	1	17	-3	818	20	2	5	-1	2867	14	2	14	-1	512	5*	
4	8	1052	44	1	-7	1085	30	1	7	0	201	21	1	17	-3	818	20	2	5	-1	2867	14	2	14	-1	512	5*	
4	10	230	22	1	-7	1085	30	1	7	0	201	21	1	17	-3	818	20	2	5	-1	2867	14	2	14	-1	512	5*	
4	11	419	13	1	-7	1085	30	1	7	0	201	21	1	17	-3	818	20	2	5	-1	2867	14	2	14	-1	512	18	
4	12	893	18	1	-7	884	17	1	8	-7	92	16	1	17	-6	410	12	2	6	-1	1018	19	2	13	-1	324	10*	
4	13	327	10*	1	-7	884	17	1	8	-7	337	12*	1	17	-6	410	12	2	6	-1	1018	19	2	13	-1	324	5*	
4	14	1915	13	1	-7	884	17	1	8	-7	337	12*	1	17	-6	410	12	2	6	-1	1018	19	2	13	-1	324	5*	
4	15	978	19	1	-7	13	769	16	1	8	-9	337	12*	1	17	-6	410	12	2	6	-1	1018	19	2	13	-1	324	5*
4	16	1731	57	1	-7	13	769	16	1	8	-9	337	12*	1	17	-6	410	12	2	6	-1	1018	19	2	13	-1	324	5*
4	17	639	19	1	-7	13	769	16	1	8	-9	337	12*	1	17	-6	410	12	2	6	-1	1018	19	2	13	-1	324	5*
4	18	3102	37	1	-7	13	769	16	1	8	-9	337	12*	1	17	-6	410	12	2	6	-1	1018	19	2	13	-1	324	5*
4	19	1897	49	1	-7	13	769	16	1	8	-9	337	12*	1	17	-6	410	12	2	6	-1	1018	19	2	13	-1	324	5*
4	20	574	19	1	-7	13	769	16	1	8	-9	337	12*	1	17	-6	410	12	2	6	-1	1018	19	2	13	-1	324	5*
4	21	1543	9	1	-7	13	769	16	1	8	-9	337	12*	1	17	-6	410	12	2	6	-1	1018	19	2	13	-1	324	5*
4	22	1105	27	1	-7	13	2297	19	1	9	0	3125	15	1	17	-5	1621	61	2	7	-9	749	23	2	13	-3	357	7*
4	23	3140	17	1	-7	13	2297	19	1	9	0	3125	15	1	17	-5	1621	61	2	7	-8	749	23	2	13	-3	357	7*
4	24	8262	17	1	-7	13	2297	19	1	9	0	3125	15	1	17	-5	1621	61	2	7	-7	749	23	2	13	-3	357	7*
4	25	2778	11	1	-7	13	1104	29	1	9	3	1053	21	1	17	-5	3835	47	2	7	-6	1022	19	2	13	-3	344	12
4	26	288	8*	1	-7	227	18	1	9	3	363	7*	1	17	-5	1738	19	2	7	-5	1005	17	2	13	-3	344	8*	
4	27	818	36	1	-7	227	18	1	9	3	363	7*	1	17	-5	1738	19	2	7	-4	1005	17	2	13	-3	344	8*	
4	28	8135	24	1	-7	227	18	1	9	3	363	7*	1	17	-5	1738	19	2	7	-3	1005	17	2	13	-3	344	8*	
4	29	637	20	1	-7	227	18	1	9	3	363	7*	1	17	-5	1738	19	2	7	-2	1005	17	2	13	-3	344	8*	
4	30	173	68	1	-7	227	18	1	9	3	363	7*	1	17	-5	1738	19	2	7	-1	1005	17	2	13	-3	344	8*	
4	31	590	10*	1	-7	227	18	1	9	3	363	7*	1	17	-5	1738	19	2	7	0	1005	17	2	13	-3	344	8*	
4	32	652	12	1	-7	3628	14	1	9	-6	826	19	1	17	-5	920	20	2	7	-5	1005	17	2	13	-3	344	8*	
4	33	0	2305	21	1	-7	3628	14	1	9	-6	826	19	1	17	-5	920	20	2	7	-4	1005	17	2	13	-3	344	8*
4	34	609	19	1	-7	3628	14	1	9	-6	826	19	1	17	-5	920	20	2	7	-3	1005	17	2	13	-3	344	8*	
4	35	506	14	1	-7	3628	14	1	9	-6	826	19	1	17	-5	920	20	2	7	-2	1005	17	2	13	-3	344	8*	
4	36	1130	16	1	-7	3628	14	1	9	-6	826	19	1	17	-5	920	20	2	7	-1	1005	17	2	13	-3	344	8*	
4	37	97																										

1	474	16	3	11	-10	715	19	6	6	6	15	0	405	8	508	13	6	6	4	441
2	3246	15	3	11	-7	895	15	21	4	3	12	319	12	376	6	6	7	-12	545	
3	2004	15	3	11	-6	513	9	21	4	3	10	465	12	315	11	6	7	-9	328	
4	868	16	3	11	-5	354	10	21	4	3	9	315	12	315	11	6	7	-7	49	
5	446	16	3	11	-4	161	10	21	4	3	8	387	12	315	9	6	7	-5	619	
6	352	16	3	11	-3	561	10	21	4	3	7	283	11	389	12	6	7	-2	148	
7	9	10*	3	11	-2	603	10	21	4	3	6	12	14	294	10	6	7	-5	413	
8	383	10*	3	11	-1	161	10	21	4	3	5	283	11	389	9	6	7	-2	603	
9	10	14*	3	11	0	656	10	21	4	3	4	11	12	294	10	6	7	-5	413	
10	370	14*	3	11	-1	161	10	21	4	3	3	311	11	389	9	6	7	-2	148	
11	1425	16	3	11	-2	656	10	21	4	3	2	332	10*	305	12	6	7	-5	619	
12	314	16	3	11	-1	731	10	21	4	3	1	283	11	389	8*	6	7	-2	148	
13	949	15	3	11	0	495	11	21	4	3	0	283	10*	305	7*	6	7	-2	148	
14	605	15	3	11	-1	495	11	21	4	3	-1	396	9*	305	6*	6	7	-2	148	
15	852	22	3	11	-2	495	11	21	4	3	-2	396	8*	305	5*	6	7	-2	844	
16	1632	21	3	11	-3	162	10	21	4	3	-3	396	7*	305	4*	6	7	-2	21	
17	2277	18	3	12	-2	830	13	21	4	4	-4	240	14	18	10*	5	6	-3	374	
18	1686	21	3	12	-1	1245	13	21	4	4	-5	123	17	18	9*	5	6	-2	10*	
19	320	20	3	12	0	1245	13	21	4	4	-6	123	17	18	8*	5	6	-1	400	
20	2769	15	3	12	-1	1245	13	21	4	4	-7	123	17	18	7*	5	6	0	10	
21	1138	20	3	13	-10	509	13	21	4	4	-8	123	17	18	6*	5	6	-1	419	
22	9109	20	3	13	-9	509	13	21	4	4	-9	123	17	18	5*	5	6	-1	419	
23	331	7*	3	13	-8	509	13	21	4	4	-10	123	17	18	4*	5	6	-1	419	
24	894	47	3	13	-7	393	13	21	4	4	-11	507	13	533	21	6	7	-11	377	
25	2450	16	3	13	-6	378	13	21	4	4	-12	1077	21	307	20	6	7	-10	309	
26	1840	20	3	13	-5	132	12	21	4	4	-13	1080	21	307	19	6	7	-9	309	
27	3078	14	3	13	-4	971	12	21	4	4	-14	337	11	1031	23	6	7	-8	356	
28	2762	16	3	13	-3	971	12	21	4	4	-15	337	11	1031	23	6	7	-7	414	
29	1213	14	3	13	-2	971	12	21	4	4	-16	337	11	1031	23	6	7	-6	414	
30	1213	14	3	13	-1	421	11	21	4	4	-17	257	16	337	11	6	7	-5	771	
31	525	14	3	13	0	421	11	21	4	4	-18	518	13	337	10	6	7	-4	161	
32	2275	16	3	13	-1	568	11	21	4	4	-19	2570	16	337	9	6	7	-3	637	
33	789	28	3	13	0	568	11	21	4	4	-20	2180	16	337	8	6	7	-2	330	
34	9306	14	3	13	-2	975	24	21	4	4	-21	3445	17	913	16	5	6	-1	449	
35	1050	14	3	13	-1	1245	24	21	4	4	-22	3445	17	913	16	5	6	0	328	
36	416	21	3	13	0	1245	24	21	4	4	-23	3445	17	913	16	5	6	-1	713	
37	678	15	3	14	-10	616	12	21	4	4	-24	3445	17	913	16	5	6	-1	380	
38	703	15	3	14	-9	616	12	21	4	4	-25	3477	17	913	16	5	6	-1	380	
39	778	17	3	14	-8	589	19	21	4	4	-26	1479	19	337	15	6	7	-1	771	
40	477	17	3	14	-7	476	16	21	4	4	-27	3250	17	1066	16	5	6	-1	329	
41	317	18	3	14	-6	476	16	21	4	4	-28	3250	17	1066	16	5	6	-1	329	
42	542	18	3	14	-5	1072	23	21	4	4	-29	1022	23	1022	21	6	7	-2	329	
43	3491	31	3	14	-4	341	15	21	4	4	-30	1330	27	582	15	6	7	-1	449	
44	1812	31	3	14	-3	341	15	21	4	4	-31	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
45	324	21	3	14	-2	341	15	21	4	4	-32	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
46	888	15	3	14	-1	341	15	21	4	4	-33	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
47	1131	15	3	14	0	341	15	21	4	4	-34	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
48	947	19	3	14	-1	341	15	21	4	4	-35	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
49	9424	9*	3	14	0	341	15	21	4	4	-36	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
50	408	15	3	14	-1	341	15	21	4	4	-37	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
51	1070	13	3	14	0	341	15	21	4	4	-38	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
52	372	13	3	14	-1	341	15	21	4	4	-39	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
53	210	13	3	14	0	341	15	21	4	4	-40	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
54	271	14	3	14	-1	341	15	21	4	4	-41	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
55	257	17	3	14	0	341	15	21	4	4	-42	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
56	1	21	3	14	-1	341	15	21	4	4	-43	3465	13	582	15	6	7	-1	329	
57	742	21	3	14	-2	294	8	21	4	4	-44	1024	10	543	16	6	7	-1	329	
58	658	19	3	14	-1	294	8	21	4	4	-45	451	11	543	16	6	7	-1	329	
59	2492	13	3	14	0	294	8	21	4	4	-46	381	10	543	16	6	7	-1	329	
60	646	14	3	14	-1	294	8	21	4	4	-47	381	10	543	16	6	7	-1	329	
61	1261	28	3	14	-6	514	11	21	4	4	-48	598	18	543	16	6	7	-1	448	
62	34	28	3	14	-5	404	9	21	4	4	-49	8	1033	21	543	16	6	7	-1	448
63	505	13	3	14	-4	514	11	21	4	4	-50	8	1033	21	543	16	6	7	-1	448
64	600	17	3	14	-3	521	13	21	4	4	-51	612	11	543	16	6	7	-1	448	
65	969	13	3	14	-2	521	13	21	4	4	-52	403	7*	543	16	6	7	-1	448	
66	911	17	3	14	-1	521	13	21	4	4	-53	772	19	543	16	6	7	-1	448	
67	710	11*	3	14	0	521	13	21	4	4	-54	949	8*	543	16	6	7	-1	448	
68	310	11*	3	14	-1	492	12	21	4	4	-55	337	12	417	14	6	7	-1	448	
69	302	12	3	14	0	492	12	21	4	4	-56	337	12	417	14	6	7	-1	448	
70	868	13	3	14	-1	492	12	21	4	4	-57	337	12	417	14	6	7	-1	448	
71	742	12	3	14	0	492	12	21	4	4	-58	337	12	417	14	6	7	-1	448	
72	352	13	3	14	-1	492	12	21	4	4	-59	269	21	417	14	6	7	-1	448	
73	671	19	3	14	0	492	12	21	4	4	-60	304	11	417	14	6	7	-1	448	
74	665	19	3	14	-1	492	12	21	4	4	-61	304	11	417	14	6	7	-1	448	
75	861	21	3	14	0	492	12	21	4	4	-62	304	11	417	14	6	7	-1	448	
76	1719	21	3	14	-1	492	12	21	4	4	-63	618	21	417	14	6	7	-1	448	
77	21	21	3	14	0	492	12	21	4	4	-64	311	19	417	14	6	7	-1	448	
78	383	17	3	14	-1	492	12	21	4	4	-65	311	19	417	14	6	7	-1	448	
79	582	13	3	14	0	492	12	21	4	4	-66	311	19	417	14	6	7	-1	448	
80	365	13	3	14	-1	492	12	21	4	4	-67	311	19	417	14	6	7	-1	448	
81	359	13	3	14	0	492	12	21	4	4	-68	311	19	417	14	6	7	-1	448	
82	346	15	3	14	-1	492	12	21	4	4	-69	311	19	417	14	6	7	-1	448	
83	346	15	3	14	0	492	12	21	4	4	-70	311	19	417	14	6	7	-1	448	
84	346	15	3	14	-1	492	12	21	4	4	-71	311	19	417	14	6	7	-1	448	
85	755	19	3	14	0	492	12	21	4											

Die Konformationen der beiden im Kristall symmetrieunabhängigen Carboxylgruppen stimmen weitgehend überein, wie aus Fig. 9 hervorgeht. Auffallend ist die symmetrische Anordnung der C–O-Bindungen bezüglich der vom Brückenkopf ausgehenden C<sub>x</sub>–C<sub>β</sub>-Bindungen mit kleinsten CCCO-Torsionswinkeln nahe bei 30°. Bei primären und sekundären Carbonsäuren mit geordneten Carboxylgruppen wurde

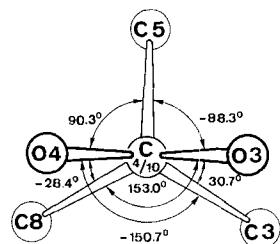
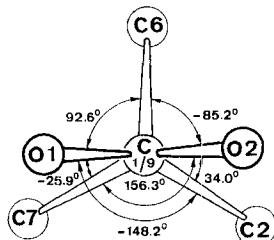


Fig. 9. Orientierung der Carboxylgruppen bezüglich des BCO-Systems.

(Ansicht entlang der Verbindungslinie C(1) ... C(4))

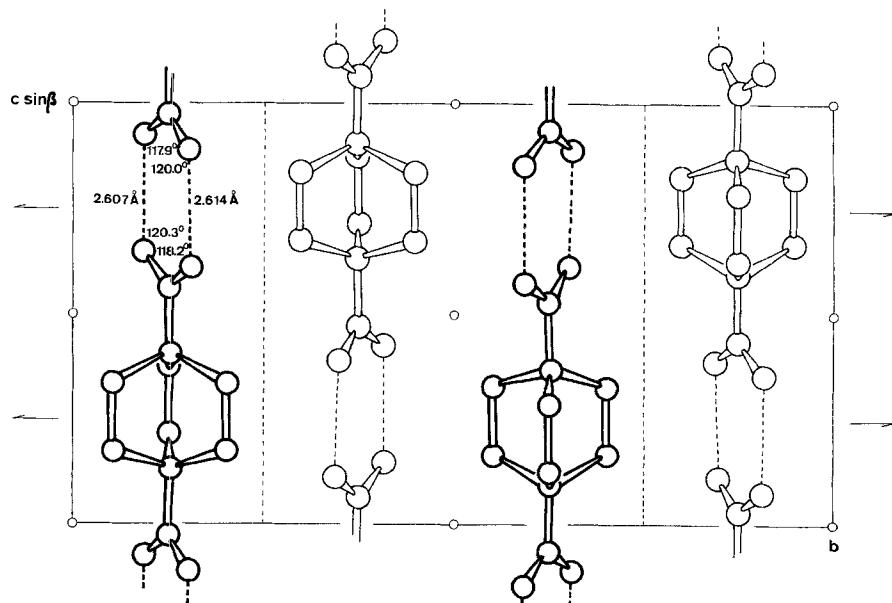


Fig. 10. Packung der Moleküle in der Einheitszelle.

(Projektion entlang a).

festgestellt, dass in der Regel die Carboxyl-C=O-Gruppe bezüglich einer  $C_x-C_\beta$ -Bindung synperiplanar steht [41] [42]. Die mit der tertiären BCO-1,4-Dicarbonsäure vergleichbar substituierte Tetramethylacetondicarbonsäure weist in den Kristallen der triklinen Modifikation kleinste CCCO-Torsionswinkel von 10 und 15° auf [45].

Die BCO-1,4-Dicarbonsäuremoleküle bilden im Kristall mit Hilfe von Wasserstoffbrücken unendliche parallele Ketten (Fig. 10). 1,4-*trans*-Cyclohexan-dicarbonsäure [42] und Tereplitalsäure [43] sind im Kristall sehr ähnlich gepackt. Zum Unterschied von beiden letzteren Strukturen und zahlreichen weiteren zentrosymmetrisch kristallisierenden Carbonsäuren sind in unserem Fall die Carboxylgruppen nicht über kristallographische Symmetriezentren verknüpft<sup>5)</sup>. Die vier Sauerstoffatome zweier wasserstoffverbrückter Carboxylgruppen müssen also nicht coplanar sein; die Abweichung von der Planarität ist allerdings gering. (Die Abstände der vier Sauerstoffatome von ihrer besten Ebene betragen 0,03 Å.)

**Anhang. Geometrische Zusammenhänge im BCO-System.** – Zur Berechnung der in Fig. 3 eingetragenen cartesischen Koordinaten ist unter Annahme gleicher Bindungslängen und  $D_3$ -Symmetrie das System der folgenden 4 Gleichungen zu lösen. Die Bindungslängen sind der Einfachheit halber gleich 1 gesetzt; die resultierenden Koordinaten sind also mit dem Wert für die CC-Einfachbindungsgröße zu multiplizieren. Als unabhängige interne Parameter dienen der Winkel  $\theta_2$  und der Torsionswinkel  $\omega_2$ .

$$x_2^2 + y_2^2 + (z_1 - z_2)^2 = 1, \quad (1)$$

$$4 y_2^2 + 4 z_2^2 = 1, \quad (2)$$

$$x_2^2 + y_2^2 + (z_1 + z_2)^2 = 2(1 - \cos \theta_2), \quad (3)$$

$$z_1^2 = \frac{1}{4} (3 - 4 \cos \theta_2 + 2 \cos^2 \theta_2 - 2 \sin^2 \theta_2 \cos \omega_2). \quad (4)$$

Durch Einsetzen erhält man leicht:

$$x_2 = \frac{1}{2} \sqrt{2 \sin \theta_2 \sqrt{1 + \cos \omega_2}}, \quad (5)$$

$$y_2 = \frac{1}{4} z_1 \sqrt{4 z_1^2 - (1 - 2 \cos \theta_2)^2}, \quad (6)$$

$$z_2 = \frac{1}{4} z_1 (1 - 2 \cos \theta_2). \quad (7)$$

Mit Hilfe der 4 unabhängigen cartesischen Koordinaten lassen sich nun sämtliche interessierenden internen Parameter durch einfache trigonometrische Manipulationen in Abhängigkeit von  $\theta_2$  und  $\omega_2$  ermitteln. Für unser Verdrillungsproblem sind nur CCC-Winkel von Interesse, die nicht stark vom Tetraederwinkel abweichen. Für tetraedrisches  $\theta_2$  ( $\cos \theta_2 = -1/3$ ) ergibt sich aus (4)–(7):

$$z_1 = \frac{1}{6} \sqrt{41 - 16 \cos \omega_2}, \quad (4a)$$

$$x_2 = \frac{2}{3} \sqrt{1 + \cos \omega_2}, \quad (5a)$$

<sup>5)</sup> Siehe Literaturzusammenstellungen von Carbonsäurestrukturen in [46]; s. auch [41] [42].

$$y_2 = 2 \sqrt{\frac{1 - \cos \omega_2}{41 - 16 \cos \omega_2}}, \quad (6a)$$

$$z_2 = \frac{5}{2 \sqrt{41 - 16 \cos \omega_2}}. \quad (7a)$$

Die wichtigen Parameter  $\varphi$  (Torsionswinkel C(2)-C(1) ... C(4)-C(3)),  $\theta_1$  (Winkel C(2)-C(1)-C(6)) und  $\omega_1$  (Torsionswinkel C(3)-C(2)-C(1)-C(7) bzw. C(3)-C(2)-C(1)-C(6) entsprechend positivem bzw. negativem  $\omega_2$  – siehe Fig. 3) – resultieren dann in Abhängigkeit von  $\omega_2$  aus folgenden Beziehungen:

$$\cos \varphi = \frac{16 + 17 \cos \omega_2 - 8 \cos^2 \omega_2}{25 + 8 \cos \omega_2 - 8 \cos^2 \omega_2}, \quad (8)$$

$$\cos \theta_1 = \frac{32 \cos^2 \omega_2 - 80 \cos \omega_2 + 23}{3(41 - 16 \cos \omega_2)}, \quad (9)$$

$$\cos \omega_1 = \frac{1}{2} \frac{52 - 19 \cos \omega_2 - 3\sqrt{3} \sin \omega_2 \sqrt{41 - 16 \cos \omega_2 - 8 \cos^2 \omega_2}}{\sqrt{(16 \cos^2 \omega_2 - 64 \cos \omega_2 + 73)(-8 \cos^2 \omega_2 + 8 \cos \omega_2 + 25)}}. \quad (10)$$

Aus (8) und (10) folgen für kleines  $\omega_2$  näherungsweise:

$$\varphi \approx \frac{3}{5} \omega_2 \quad (8a) \quad \text{und} \quad |\omega_1| \approx \frac{3}{5} \omega_2 + \frac{\pi}{3} \quad (10a)$$

(Fehler < 1% für  $\omega_2 < 20^\circ$ )

(Fehler < 3% für  $\omega_2 < 20^\circ$ ).

Für  $D_{3h}$ -Symmetrie ( $\omega_2 = 0^\circ$ ) lauten die Beziehungen (4)–(7) wie folgt:

$$z_1 = \frac{1}{2} - \cos \theta_2, \quad (4b)$$

$$x_2 = \sin \theta_2, \quad (5b)$$

$$y_2 = 0, \quad (6b)$$

$$z_2 = \frac{1}{2}. \quad (7b)$$

Für den Brückenkopfwinkel  $\theta_1$  ergibt sich dann ohne weiteres:

$$2 \cos \theta_1 = 3 \cos^2 \theta_2 - 1. \quad (11)$$

Diese Beziehung ist für tetraedrisches  $\theta_1$  und  $\theta_2$  erfüllt. Bei kleinen Abweichungen  $\Delta \theta$  vom Tetraederwinkel gilt näherungsweise

$$\Delta \theta_1 \approx -\Delta \theta_2 \quad (11a)$$

(Fehler < 10% für  $\Delta \theta < 5^\circ$ ).

Die Verknüpfung von  $\omega_1$  und  $\theta_2$  lautet im  $D_{3h}$ -Fall:

$$\sin \omega_1 = 1 / \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta_2}. \quad (12)$$

Nähert sich  $\theta_2$  dem Wert  $180^\circ$ , so liefert diese Beziehung für  $\omega_1$  einen Wert von  $30^\circ$  (was aus Modellüberlegungen nicht unbedingt evident ist!). Für tetraedrisches  $\theta_2$  (und damit tetraedrisches  $\theta_1$ ) resultiert erwartungsgemäß:  $\omega_1 = 60^\circ$ .

Für die Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung. Wir danken dem Rechenzentrum der ETH für die Durchführung der Rechnungen.

### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. B. TURNER, W. R. MEADOR & R. E. WINKLER, J. Amer. chem. Soc. *79*, 4116 (1957).
- [2] J. B. HENDRICKSON, Chem. Eng. News *39*, 40 (Nov. 20, 1961).
- [3] A. H. NETHERCOT & A. JAVAN, J. chem. Physics *21*, 363 (1953).
- [4] J. J. McFARLANE & I. G. ROSS, J. chem. Soc. *1960*, 4169.
- [5] P. BRÜESCH, Spectrochim. Acta *22*, 867 (1966).
- [6] P. BRÜESCH & Hs. H. GÜNTHER, Spectrochim. Acta *22*, 877 (1966).
- [7] P. V. R. SCHLEYER & R. D. NICHOLAS, J. Amer. chem. Soc. *83*, 2700 (1961); R. C. FORT & P. V. R. SCHLEYER, «Bridgehead Reactivity», in: Advances in Alicyclic Chemistry, Vol 1, S. 311, Acad. Press, New York 1966.
- [8] G. J. GLEICHER & P. V. R. SCHLEYER, J. Amer. chem. Soc. *89*, 582 (1967).
- [9] Y. MORINO, K. KUCHITSU & A. YOKOZEKI, Bull. chem. Soc. Japan (in Vorbereitung).
- [10] W. C. HAMILTON, Doctoral dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, Calif., 1954.
- [11] J. BAUER, Sbornik Vysoké Školy Chem.-Technol. v Praze, *1957*, 145 [Chem. Abstr. *53*, 1887d (1959)].
- [12] P. BRÜESCH, Spectrochim. Acta *22*, 861 (1966).
- [13] R. GRÖNBACK & J. D. DUNITZ, unveröffentlicht.
- [14] R. LUKEŠ & J. LANGTHALER, Coll. czechoslov. chem. Commun. *24*, 2109 (1959).
- [15] A. F. CAMERON, G. FERGUSON & D. G. MORRIS, J. chem. Soc. (B) *1968*, 1249; Chem. Comm. *1968*, 316.
- [16] W. NOWACKI, Helv. *29*, 1798 (1946); siehe auch: E. BRANDENBERGER, Helv. *30*, 493 (1947); W. NOWACKI, Helv. *30*, 495 (1947); W. G. PERDOK, Helv. *30*, 1782 (1947).
- [17] G. S. WEISS, A. S. PARKES, E. R. NIXON & R. E. HUGHES, J. chem. Physics *41*, 3759 (1964).
- [18] M. P. MARZOCHI, G. SBRANA & G. ZERBI, J. Amer. chem. Soc. *87*, 1429 (1965).
- [19] T. WADA, E. KISHIDA, Y. TOMIIE, H. SUGA, S. SEKI & I. NITTA, Bull. chem. Soc. Japan *33*, 1317 (1960).
- [20] O. ERMER & J. D. DUNITZ, Chem. Comm. *1968*, 567.
- [21] J. KARLE & H. HAUPTMAN, Acta crystallogr. *3*, 181 (1950); D. SAYRE, *ibid.* *5*, 60 (1952).
- [22] M. DOBLER & J. D. DUNITZ, Helv. *48*, 1429 (1965).
- [23] H. HAUPTMAN & J. KARLE, Acta crystallogr. *12*, 846 (1959); B. DUFFIN, *ibid.* *B24*, 1256 (1968).
- [24] «International Tables for X-Ray Crystallography», Bd. III, S. 202, Kynoch Press, Birmingham 1962.
- [25] F. H. WESTHEIMER, Record chem. Progr. *10*, 11–14 (1949); T. L. HILL, J. chem. Physics *14*, 465 (1946).
- [26] J. B. HENDRICKSON, J. Amer. chem. Soc. *86*, 4854 (1964).
- [27] K. B. WIBERG, J. Amer. chem. Soc. *87*, 1070 (1965).
- [28] M. BIXON & S. LIFSON, Tetrahedron *23*, 769 (1967).
- [29] E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, Helv. *44*, 2027 (1961), Anhang von P. J. HUBER.
- [30] J. B. HENDRICKSON, J. Amer. chem. Soc. *83*, 4537 (1961).
- [31] S. I. CHAN, J. ZINN & W. D. GWINN, J. chem. Physics *34*, 1319 (1961).
- [32] S. I. CHAN, J. ZINN, J. FERNANDEZ & W. D. GWINN, J. chem. Physics *33*, 1643 (1960).
- [33] D. W. J. CRUCKSHANK, Acta crystallogr. *9*, 754 (1956).
- [34] V. SCHOMAKER & K. N. TRUEBLOOD, Acta crystallogr. *B24*, 63 (1968).
- [35] D. O. HARRIS, H. W. HARRINGTON, A. C. LUNTZ & W. D. GWINN, J. chem. Physics *44*, 3467 (1966).
- [36] LEROY H. SCHARPEN & V. W. LAURIE, J. chem. Physics *49*, 221 (1968).
- [37] J. LAANE, J. chem. Physics *50*, 776 (1969).
- [38] A. MEYERHÖFFER & D. CARLSTRÖM, Acta crystallogr. *B25*, 1119 (1969).
- [39] D. R. LIDE, JR. & D. E. MANN, J. chem. Physics *28*, 572 (1958); *29*, 914 (1958).

- [40] K. J. PALMER & D. H. TEMPLETON, Acta crystallogr. B 24, 1048 (1968); J. A. ESTLIN & I. L. KARLE, Abstr. Amer. cryst. Assoc. Winter Meeting, Atlanta, Georgia, p. 47 (1967).
- [41] J. D. DUNITZ & P. STRICKLER, in: «Structural Chemistry and Molecular Biology: A Volume dedicated to Linus Pauling by his Students, Colleagues, and Friends», p. 595, W.H. Freeman & Co., San Francisco & London 1968.
- [42] J. D. DUNITZ & P. STRICKLER, Helv. 49, 2505 (1966).
- [43] M. BAILEY & C. J. BROWN, Acta crystallogr. 22, 387 (1967).
- [44] W. R. BUSING & H. A. LEVY, Acta crystallogr. 17, 142 (1964); Y. C. LEUNG & R. E. MARSH, ibid. 17, 17 (1958).
- [45] P. GANIS, Privatmitteilung; G. AVITABILE, P. GANIS & E. MARTUSCELLI, Acta crystallogr., im Druck.
- [46] M. A. HIGGS & R. L. SASS, Acta crystallogr. 16, 657 (1963); J. LEISEROWITZ & G. M. J. SCHMIDT, ibid. 18, 1058 (1965).

## 191. Die Konstitution der *Melodinus*-Alkaloide (+)-Meloscin, (+)-Epimeloscin und (+)-Scandin

1. Mitteilung über Alkaloide aus *Melodinus scandens* FORST.

von Karl Bernauer, G. Englert, W. Vetter und Ek. Weiss

Chemische Forschungsabteilung und Abteilung für Physik und physikalische Chemie der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basell

(14. VIII. 69)

*Summary.* For the alkaloids meloscine, epimeloscine and scandine, isolated from the Apocynacee *Melodinus scandens* FORST., the structures **1**, **10** and **11**, respectively, are deduced. Scandine is proved to possess the relative configuration as shown in **11r**. For meloscine and epimeloscine the relative configurations as depicted in **1r** and **10r** are discussed.

Wir konnten aus der neukaledonischen Apocynacee *Melodinus scandens* FORST.<sup>1)</sup> bisher zwölf Alkaloide isolieren<sup>2)</sup>, von denen mindestens vier zu einer neuen Klasse von Chinolin-Alkaloiden gehören, für die wir die Sammelbezeichnung Melochinoline vorschlagen. Nachstehend berichten wir über die Konstitutionsaufklärung von drei dieser Alkaloide, nämlich (+)-Meloscin (**1**), (+)-Epimeloscin (**10**) und (+)-Scandin (**11**). Alle drei Verbindungen kommen in den Blättern von *M. scandens* vor; **11** wurde auch aus den Früchten, **10** auch aus Holz mit Rinde gewonnen.

**1. Die Struktur des Meloscins (1).** – Meloscin (**1**), dessen Struktur wir schon in einer kurzen Mitteilung [1] veröffentlicht haben<sup>3)</sup>, ist eine farblose Verbindung vom Smp. 178–180°, deren Summenformel massenspektroskopisch zu  $C_{19}H_{20}N_2O$  ermittelt wurde. Das UV.-Spektrum (Äthanol) mit einem Maximum bei 253 nm ( $\log \epsilon = 4,04$ ), Schultern bei ca. 280 nm ( $\log \epsilon = 3,4$ ) und bei ca. 289 nm ( $\log \epsilon = 3,2$ ) und einem

<sup>1)</sup> Das Pflanzenmaterial verdanken wir Herrn Dr. H. U. STAUFFER†, Zürich, Herrn Prof. Dr. G. OURISSON, Strassburg, und dem OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER, Paris. Die Identität der Pflanzen wurde dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. F. MARKGRAF, Zürich, überprüft.

<sup>2)</sup> Die Isolierung all dieser Alkaloide wird in einer späteren Mitteilung beschrieben werden.

<sup>3)</sup> Meloscin (**1**) ist mit der Verbindung II der Publikation [1] identisch. Der Smp. ist darin für II versehentlich mit 188–190° statt mit 178–180° angegeben. Inzwischen erhaltenreinst Präparate schmelzen bei 181–185°.