

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, $a = 6.01$ Å, $b = 16.73$ Å, $c = 10.29$ Å, $\beta = 115.08^\circ$, 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-Molekel (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° 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 Tatsachenmaterials.

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 Monoolefins 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° 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 Spannungsminimierungsrechnungen zum Schluss, dass der D_{3h} -Konformation die grössere 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 CH_2 - CH_2 -Bindungen von ca. 12° (entsprechend einem Verdrillungswinkel von etwa 7° – 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° für den Verdrillungswinkel.

Frühere Kristallstrukturuntersuchungen haben im wesentlichen infolge von Fehlorderungserscheinungen zu keiner detaillierten Beschreibung des BCO-Systems geführt. BCO selbst kristallisiert bei Zimmertemperatur kubisch flächenzentriert mit $Z = 4$ Molekeln in der Zelle [11] [12], was auch unter Annahme höchstmöglicher Molekelsymmetrie (D_{3h}) keine geordnete Struktur erlaubt. Unterhalb -120°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° 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 ekliptischen Konformationen ein energetischer Vorteil einzuräumen ist. Beide Substanzen kristallisieren wie BCO bei höherer Temperatur kubisch flächenzentriert [12] [16]; unterhalb der Umwandlungstemperaturen (Chinuclidin -70° , 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

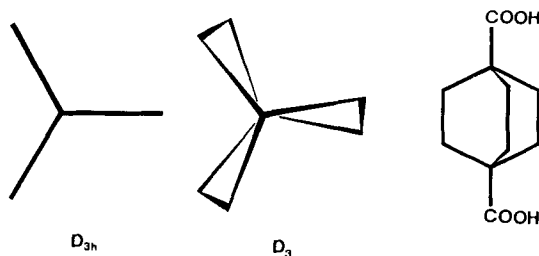


Fig. 1. Die beiden Bicyclo[2.2.2]octanmodelle und das untersuchte Derivat

wasserstoffverbrückter Monomerer aufweisen; entsprechend deuteten schon erste RÖNTGEN-Aufnahmen auf eine geringe Temperaturbewegung der Molekeln 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, $a = 6,007$, $b = 16,726$, $c = 10,293$ Å, $\beta = 115,08^\circ$, $U = 936,7$ Å³; $D_m = 1,382$, $D_x = 1,405$ gcm⁻³, $Z = 4$; Raumgruppe $P2_1/c(C_2^5)$. Linearer Absorptionskoeffizient (Mo $K\alpha$): $\mu = 1,2$ cm⁻¹. Die Züchtung brauchbarer Kristalle gelang durch Lösen der Säure¹⁾ in Äthanol und langsamen 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 (Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,7107$ Å) 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: Mo $K\alpha$ -Strahlung; ω -Scan (Scan-Umfang $0,8$ – $1,2^\circ$, Schrittgrösse $0,01^\circ$, Messzeit pro Schritt $0,6$ – $1,2$ s); für $\theta < 18^\circ$ Messungen mit Sr/Zr balanced filters, für grössere θ -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 verarbeitet²⁾. 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

¹⁾ 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 Elektronendichtemaxima nur etwa halb so intensiv und diffuser als die der C-Atome ausfielen. Auf der Verbindungslinie 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-Einfachbindungs-länge. 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 Minimierung des Ausdrucks $\sum w^2(\Delta F)^2$. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography [24] entnommen. In der letzten Verfeinerungsrunde 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^{a)}

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

Anmerkungen ^{a)} bis ^{e)} siehe folgende Seite.

²⁾ Diffraktometer-Datenverarbeitungsprogramme für die CDC 1604/1604 A von M. DOBLER und B. DÜRR.

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

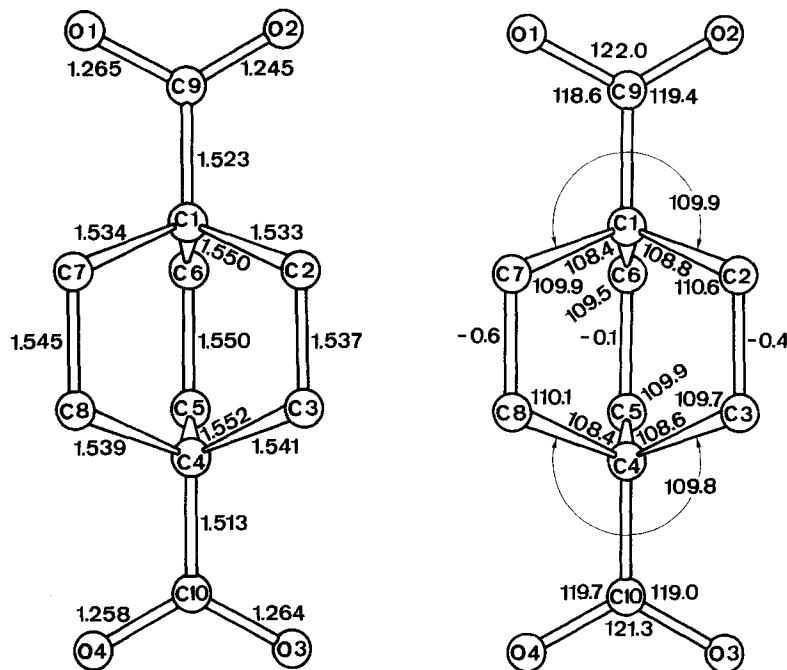


Fig. 2. *Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäure*

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 $w^2(AF)^2$ innerhalb 5 genügend umfangreicher F -Bereiche möglichst gut übereinstimmen. 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_2 -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 $|F_o| > |F_c|$ 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, Elektronendichtemaxima: Methyl-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*
 $\exp[-10^{-4}(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)]$
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalen)

	<i>b</i> ₁₁	<i>b</i> ₂₂	<i>b</i> ₃₃	<i>b</i> ₁₂	<i>b</i> ₁₃	<i>b</i> ₂₃
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 Wasserstoffkoordinaten*
(CH-Bindungslänge 1,1 Å; HCH-Bindungswinkel 109,5°; lokale C_{2v}-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 Achsensystem 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			2,80			2,97		
	0,0891	0,0367	0,9953	0,6032	0,7932	–0,0832	–0,7926	0,6079	0,0485
C(2)	1,61			2,85			4,13		
	–0,0963	0,1039	0,9899	–0,4475	0,8838	–0,1363	–0,8891	–0,4561	–0,0386
C(3)	1,78			2,70			4,33		
	0,2649	–0,3147	0,9115	0,4937	–0,7677	–0,4085	0,8283	0,5582	–0,0480
C(4)	1,26			2,36			3,07		
	–0,1247	0,0407	0,9914	–0,2886	0,9545	–0,0755	–0,9493	–0,2955	–0,1073
C(5)	1,74			3,00			4,29		
	0,0566	0,0101	0,9983	0,9810	0,1853	–0,0575	–0,1856	0,9826	0,0006
C(6)	1,61			3,36			4,84		
	–0,0559	0,0047	0,9984	0,9964	–0,0635	0,0560	0,0636	0,9980	–0,0011
C(7)	1,78			2,64			5,13		
	–0,0640	–0,0746	0,9952	0,4997	0,8608	0,0966	–0,8639	0,5034	–0,0178
C(8)	1,73			2,71			5,08		
	0,0796	0,1082	0,9909	0,4570	0,8795	–0,1327	–0,8859	0,4634	0,0205
C(9)	1,53			2,94			3,54		
	0,0405	0,1342	0,9901	–0,0121	0,9909	–0,1339	–0,9991	–0,0065	0,0418
C(10)	1,73			3,03			3,38		
	–0,1543	0,0571	0,9864	0,3136	–0,9439	0,1037	0,9370	0,3253	0,1277
O(1)	1,59			3,73			10,27		
	–0,0402	0,2405	0,9698	–0,0793	0,9668	–0,2430	–0,9960	–0,0867	–0,0198
O(2)	1,76			3,85			9,64		
	–0,0602	–0,3045	0,9506	–0,0196	–0,9518	–0,3061	0,9980	–0,0371	0,0513
O(3)	1,75			3,44			9,41		
	0,0515	0,2906	0,9555	0,0125	–0,9569	0,2903	0,9986	–0,0030	–0,0529
O(4)	1,87			3,29			9,66		
	0,0904	–0,2949	0,9512	0,1267	–0,9440	–0,3047	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(1)–C(7)	1,534 (4)	C(2) ... C(5)	2,941 (6)
C(4)–C(3)	1,541 (6)	C(3) ... C(6)	2,951 (6)
C(4)–C(5)	1,552 (6)	C(3) ... C(7)	2,959 (5)
C(4)–C(8)	1,539 (4)	C(2) ... C(8)	2,941 (5)
C(2)–C(3)	1,537 (5)	C(6) ... C(8)	2,946 (5)
C(5)–C(6)	1,550 (5)	C(5) ... C(7)	2,941 (5)
C(7)–C(8)	1,545 (5)	D_{3h} -Mittelwerte:	
C(1)–C(9)	1,523 (4)	C(1)–C(2)	1,542
C(4)–C(10)	1,513 (4)	C(2)–C(3)	1,544
C(9)–O(1)	1,265 (4)	C(2) ... C(5)	2,947
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)		
C(4)–C(8)–C(7)	110,1 (0,5)	O(1)–C(9)–O(2)	122,0 (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-Molekel im Kristall keine Symmetrie aufweist, entsprechen die beobachteten Atomlagen in guter Näherung einer C_{2v} -Symmetrie der Molekel 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 verdrehte 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 symmetrieunabhängige Bindungslängen, ein Bindungswinkel und ein Torsionswinkel, wählen. Da unser Interesse im wesentlichen der Änderung der molekularen Energie beim Verdrehen gilt, nehmen wir vereinfachend konstante Bindungslängen an und wählen darüberhinaus die beiden symmetrieunabhängigen 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 ω_1 , ω_2 , θ_1 und θ_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 ω_1 vom D_{3h} -Wert (60° für $\theta_1 = \theta_2 = 109,5^\circ$) entfernt, wenn ω_2 von 0° abweicht. Man kann zeigen, dass im interessierenden Bereich mit näherungsweise tetraedrischen Winkeln θ_1 und θ_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 Verdrehung des BCO-Systems ist anstelle des Torsionswinkels ω_2 gleichermassen der Verdrehungswinkel φ geeignet, der

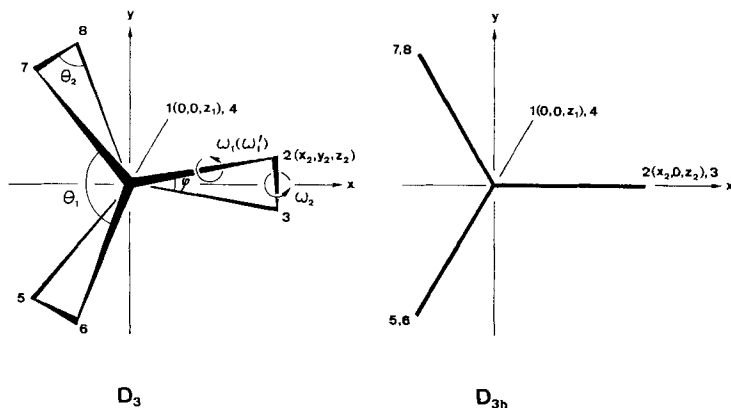


Fig. 3. Geometrische Parameter im BCO-System

sich als Torsionswinkel C(2)-C(1) ... C(4)-C(3) formulieren lässt (Fig. 3; Tab. 9). Bei tetraedrischem θ_2 lässt sich folgender Zusammenhang zwischen φ und ω_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 θ_1 und θ_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 verdreht 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-

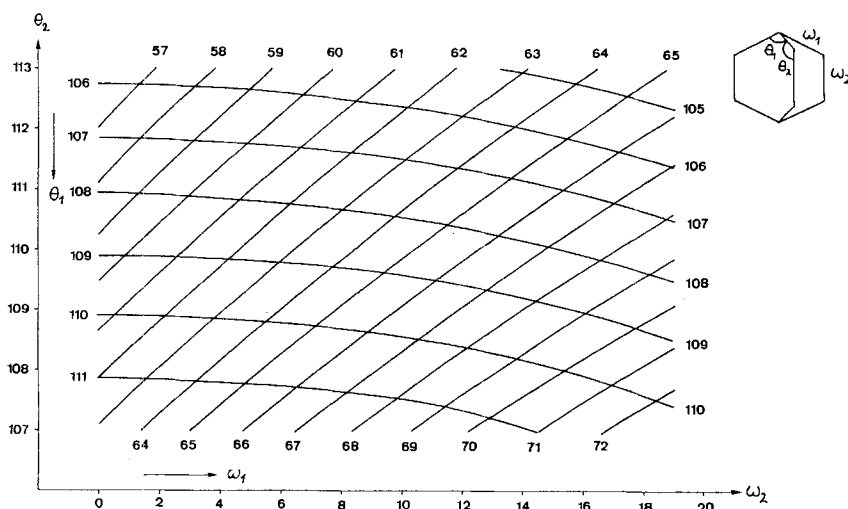


Fig. 4. Verknüpfung wichtiger interner Parameter im BCO-System

hung (9)). Dies entspricht der Erfahrung, dass ein DREIDING-Modell des BCO-Systems mit nahezu konstanten Bindungslängen und -winkeln leicht verdrehtbar 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 ω_2 -Torsion ab (Abweichung von 0°), wogegen der der ω_1 -Torsion zunimmt (Abweichung von 60° ($\Delta\omega_1$)). Auf der einen Seite liegen 6 ω_1 - und 3 ω_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 ($\sim 2,55$ Å 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 θ_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: θ_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 θ_1 -Gleichgewichtswinkel sicherlich nahe bei $109,5^\circ$ (quaternäres C-Atom), während der entsprechende Wert für θ_2 etwa $112,7^\circ$ beträgt (sekundäres C-Atom [28]). Für jede vernünftige Kraftkonstantenwahl liegt demnach das Minimum der BAEYER-Spannung bei einer BCO-Geometrie mit $\theta_2 > \theta_1$. Da die beobachtete Elongation geringfügig ist und wenigstens zum Teil auf BAEYER-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 $2,50$ Å, 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 Energieminimum 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 zeitgemittelten 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 ω_2 zu 4,7, 5,1 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 Nachbarmolekeln als vernachlässigbar betrachtet wird. Unsere Diskussion ergibt, dass die Änderung der Spannungsenergie beim Übergang des einen Enantiomeren in das andere sehr gering sein muss. Die weiter unten beschriebenen Berechnungen haben gezeigt, dass der Energiebarriere ein oberer Grenzwert von der Grössenordnung $0,1$ 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 Molekeln 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.

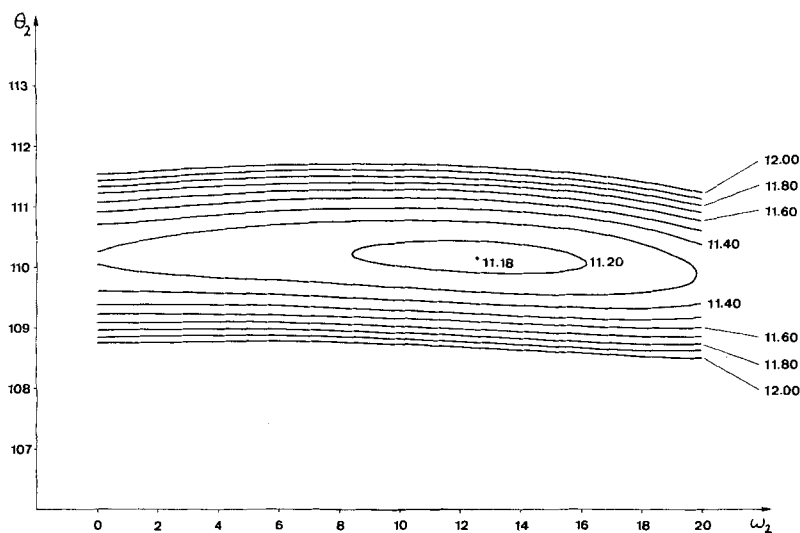


Fig. 5. Verdrillungspotentialfläche des BCO-Systems, erhalten aus einer semiempirischen Spannungsrechnung

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

- a) Bindungslängenspannung nicht berücksichtigt.
- b) Winkelspannung

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

für θ_2 wurde A zu 85 kcal/Mol gewählt und dieser Wert für θ_1 um 5% erhöht [30]. Als Gleichgewichtswinkel θ_E wurden für θ_2 112,7° und θ_1 $(112,7 + 109,5)/2 = 111,1^\circ$ angenommen.

- c) Torsionsspannung

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

für V_3 wurde die halbe Propan-Barriere (1,7 kcal/Mol) eingesetzt und für ω_1 und ω_2 der gleiche Wert angenommen.

- d) 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: $E(r_{H...H}) = 10^4 \exp(-4,60 r_{H...H}) - 49,2/r_{H...H}^6$ [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 ω_2 und θ_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 ω_1 bzw. θ_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 BAEYER-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 θ_1 -Kraftkonstanten gegenüber dem θ_2 -Wert. Im gleichen Sinne wirkt eine Erhöhung der ω_1 - gegenüber der ω_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 ω_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 ω_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.

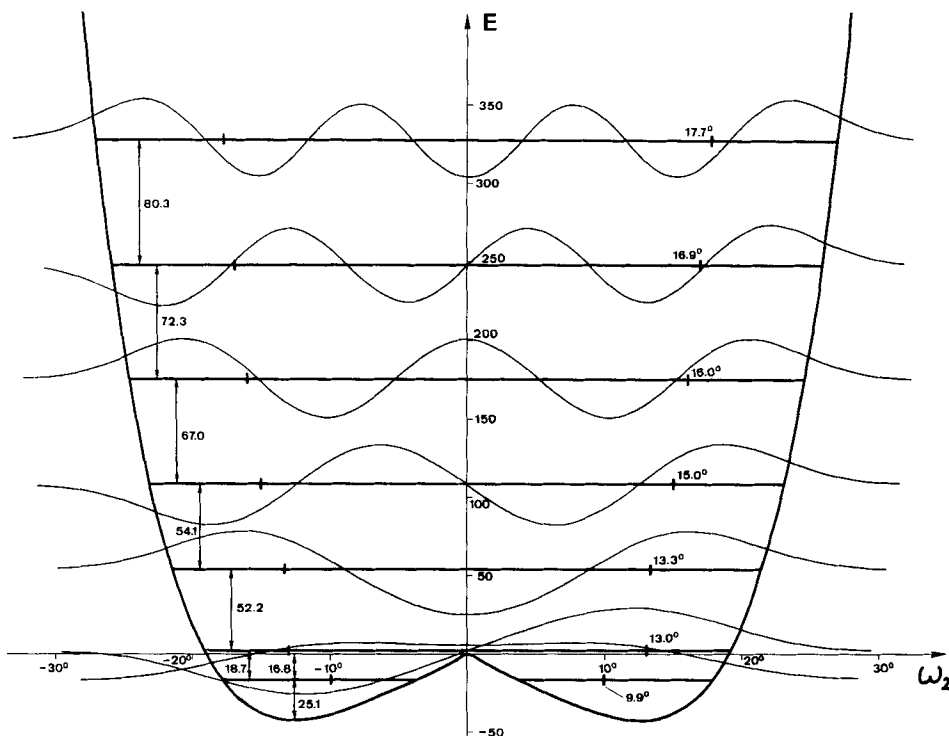


Fig. 6. Eigenwerte und Eigenfunktionen des aus der Spannungsrechnung von Fig. 5 resultierenden Verdrillungspotentials

Energiedifferenzen in 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 benutzt³⁾, 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 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 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

³⁾ 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 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

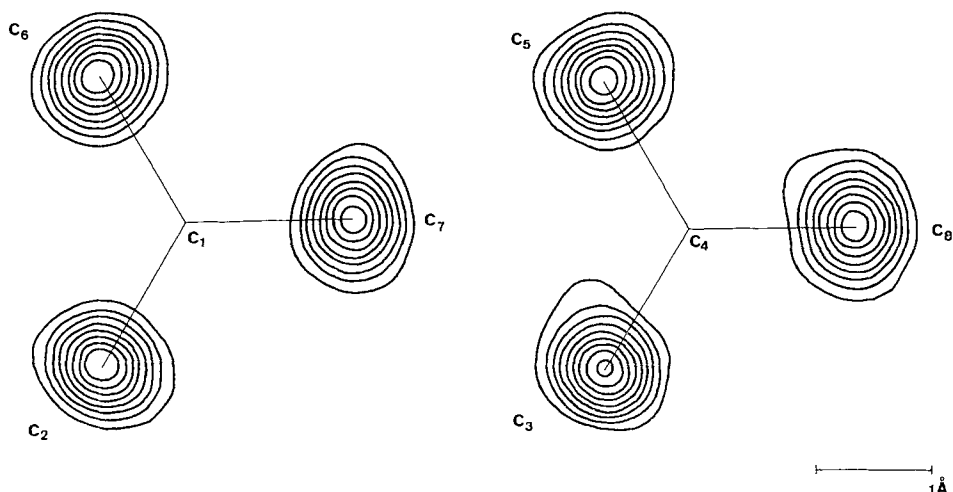


Fig. 7. Elektronendichteschnitte durch die beiden spiegelbildlich äquivalenten Dreiergruppen von Methylen-C-Atomen

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

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							
(\AA^2)	l	m	n	(Grad^2)	l	m	n
0,0204	-0,0256	0,0036	0,9997	-0,05	0,7278	0,6848	-0,0380
0,0335	0,3798	0,9250	0,0064	1,98	0,6831	-0,7287	-0,0490
0,0377	-0,9247	0,3799	-0,0250	35,39	-0,0612	0,0098	-0,9981
Güte der Anpassung: $(\sum(\Delta U_{ij})^2/\text{Freiheitsgrade})^{1/2} = 0,0028^*)$							

*) 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 ω_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° 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° 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 kcal/Mol für eine 10-stündige Halbwertszeit einer monomolekularen Reaktion eine Temperatur von 1,4 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 Beugungsexperimente 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-

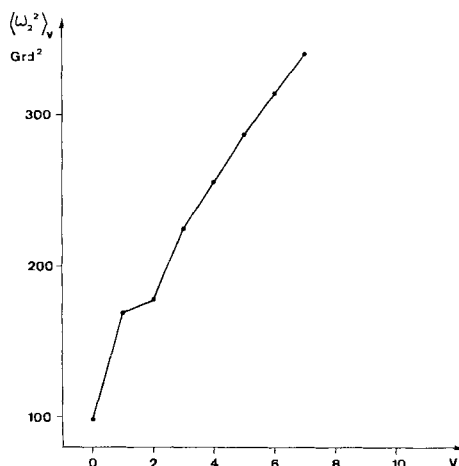


Fig. 8. Darstellung der Erwartungswerte von ω_2^2 für die einzelnen Niveaux der Verdrillungsschwingung (v: Schwingungsquantenzahl).

tionskonstanten bei Vorliegen eines Doppelminimums in charakteristischer Weise zickzack-artig mit der Schwingungsquantenzahl ändern (die in Fig. 8 dargestellten Erwartungswerte von ω_2^2 gehen in die Trägheitsmomente der BCO-Molekel 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 Umlappen 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-Molekel 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 schwierig⁴⁾. 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 symmetrieäquivalenten 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 θ_1 und θ_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 θ_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-Dicarbonsäuremolekel 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.

⁴⁾ In einer unlängst erschienenen Veröffentlichung beschreiben MEYERHÖFFER & CARLSTRÖM die Kristallstruktur eines an einem Methylenkohlenstoffatom substituierten Chinuclidinderivats [38] und fanden einen mittleren Verdrillungswinkel von $5,0^\circ$. Die Autoren schlossen hieraus auf eine verdrillte Konformation der unsubstituierten Chinuclidinmolekel 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.

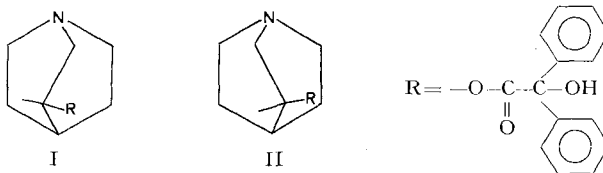


Tabelle 11. Strukturfaktorliste

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 $F_o < F_c$ gilt, sind mit * gekennzeichnet.

0	0	2	985	29	0	16	4	395	14	1	6	-11	281	8*	1	14	7	678	17	2	4	-7	351	11*	2	11	2	751	15		
0	0	0	4	11294	5	0	17	3	295	10*	1	6	-9	1042	24	1	15	-9	314	8*	2	4	-6	1906	20	2	11	3	374	12	
0	0	0	6	717	20	0	17	5	420	14	1	6	-8	1196	25	1	15	-8	952	16	2	4	-5	609	20	2	11	3	352	17	
0	1	1	466	67	0	17	2	291	17	1	6	-7	2088	15	1	15	-7	676	19	2	4	-4	2538	17	2	11	6	535	17		
0	1	1	220	9*	0	17	0	519	5*	1	6	-6	475	15	1	15	-4	257	10*	2	4	-3	236	10*	2	11	8	380	10*		
0	1	1	1749	65	0	18	0	462	17	1	6	-5	823	23	1	15	-3	57	13	2	4	-2	893	26	2	11	8	340	10*		
0	1	1	34565	13	0	18	6	126	9*	1	6	-4	363	23	1	15	-2	356	9*	2	4	-1	666	15	2	11	8	340	10*		
0	1	1	2002	27	0	18	0	931	23	1	6	-3	4242	12	1	15	-1	413	15	2	4	0	2919	16	2	12	-6	485	16		
0	1	1	516	20	0	20	0	839	12	1	6	-2	358	16	1	15	0	722	21	2	4	1	1740	21	2	12	-4	1234	17		
0	1	1	7	1287	27	0	20	2	638	11	1	6	-1	3508	25	1	15	0	552	17	2	4	2	627	19	2	12	-2	1232	17	
0	1	12	657	19	0	20	6	730	19	1	6	0	3249	15	1	15	0	318	9*	2	4	3	291	8*	2	12	0	1330	19		
0	2	0	412	19	0	22	0	420	10	1	6	0	1352	23	1	15	0	445	16	2	4	4	1595	19	2	12	0	339	6		
0	2	0	3431	31	0	24	0	722	15	1	6	0	31763	20	1	15	0	503	11	2	4	5	291	8*	2	12	0	623	9		
0	2	0	214	12*	1	0	-14	1019	17	1	6	4	352	12	1	16	-10	419	10	2	4	6	291	9*	2	12	0	395	19		
0	2	2	5	601	22	1	0	-10	180	15	1	6	5	1340	21	1	16	-8	445	12	2	4	7	291	9*	2	12	0	323	6	
0	2	2	2	12	12	1	0	-8	140	19	1	6	6	267	34	1	16	-6	466	14	2	4	8	291	9*	2	12	0	623	9	
0	2	2	5	3223	32	1	0	-6	2570	17	1	6	7	571	13	1	16	-2	483	18	2	4	9	291	9*	2	12	0	825	18	
0	2	2	5	304	10*	1	0	-4	1231	26	1	6	8	358	12	1	16	-1	483	18	2	4	10	291	9*	2	12	0	1069	21	
0	2	2	2	12	12	1	0	-2	2411	21	1	6	9	591	14	1	16	0	807	23	2	4	11	271	8*	2	13	-3	747	15	
0	2	2	8	554	11	1	0	0	3247	17	1	7	-13	415	9*	1	16	2	423	15	2	5	9	898	9	2	13	-7	475	17	
0	2	2	0	477	18	1	0	2	4594	22	1	7	-12	512	12	1	16	3	1197	24	2	5	10	291	9*	2	13	-6	381	15	
0	3	0	1	737	67	1	0	4	5066	11	1	7	-11	524	14	1	16	6	475	12	2	5	11	291	9*	2	13	-5	891	15	
0	3	0	1	174	26	1	0	6	3063	15	1	7	-10	517	11*	1	17	-8	393	11	2	5	12	291	9*	2	13	-3	775	13	
0	3	0	5	1913	46	1	0	10	16	11	1	7	-9	1516	19	1	17	-7	349	11*	2	5	13	291	9*	2	13	-2	1292	17	
0	3	0	5	1050	18	1	0	12	1811	19	1	7	-7	1516	19	1	17	-5	349	11*	2	5	14	291	9*	2	13	-1	615	16	
0	3	0	8	725	27	1	1	-12	1811	19	1	7	-6	1084	20	1	17	-3	280	9*	2	5	15	291	9*	2	13	0	791	17	
0	3	0	11	608	8	1	1	-11	309	9	1	7	-5	1141	23	1	17	-2	364	10*	2	5	16	291	9*	2	13	0	921	24	
0	3	0	12	857	23	1	1	-8	2646	16	1	7	-4	2173	19	1	17	-1	492	13	2	5	17	291	9*	2	13	0	1069	21	
0	4	0	0	14216	4	1	1	-7	1509	21	1	7	-3	2077	20	1	17	0	492	13	2	5	18	291	9*	2	13	0	935	10*	
0	4	0	1	281	14	1	1	-5	41	16	1	7	-2	795	24	1	17	0	390	9*	2	5	19	291	9*	2	13	0	457	10	
0	4	0	4	3	328	13	1	-3	1085	30	1	7	0	1167	25	1	18	-3	814	20	2	5	20	291	9*	2	13	0	528	16	
0	4	0	4	3	283	13	1	1	0	201	21	7	1	2459	18	1	18	-1	538	17	2	5	21	291	9*	2	13	0	422	10*	
0	4	0	4	3765	26	1	0	0	1955	22	1	7	1	1473	22	1	18	0	508	15	2	5	22	291	9*	2	13	0	511	16	
0	4	0	4	7	1033	17	1	0	3	3432	15	7	3	796	22	1	19	-5	401	11	2	5	23	291	9*	2	13	0	269	9	
0	4	0	8	1062	44	1	0	4	1817	19	1	7	5	1974	18	1	19	-3	296	9*	2	5	24	291	9*	2	13	0	921	24	
0	4	0	10	594	22	1	1	5	484	16	1	7	6	1615	17	1	19	-2	485	9*	2	5	25	291	9*	2	13	0	389	20	
0	4	0	11	862	25	1	1	6	2309	17	1	7	7	704	7	1	19	-1	741	24	2	5	26	291	9*	2	13	0	377	7*	
0	4	0	12	896	15	1	1	7	715	7	1	7	8	337	12*	1	19	0	493	17	2	5	27	291	9*	2	13	0	318	7	
0	4	0	13	311	22	1	1	10	1483	20	1	7	9	943	10*	1	19	0	407	17	2	5	28	291	9*	2	13	0	773	14	
0	4	0	14	1636	42	1	1	-12	921	17	1	7	10	526	14	1	19	0	523	4*	2	5	29	291	9*	2	13	0	694	17	
0	4	0	14	435	14	1	1	-14	176	8*	1	7	11	1086	19	1	19	0	531	12	2	5	30	291	9*	2	13	0	479	15	
0	4	0	15	763	22	1	1	-12	407	9*	1	8	-13	396	9*	1	20	-2	511	14	2	5	31	291	9*	2	13	0	743	12	
0	4	0	16	567	19	1	1	-12	418	14	1	8	-12	810	17	1	20	-2	511	14	2	5	32	291	9*	2	13	0	316	12*	
0	4	0	17	730	19	1	1	-11	338	18	1	8	-9	860	16	1	20	0	336	9*	2	5	33	291	9*	2	13	0	671	22	
0	4	0	18	295	10*	1	2	-10	302	11*	1	8	-8	307	35	1	20	0	336	9*	2	5	34	291	9*	2	13	0	680	12	
0	4	0	19	12	893	18	1	2	-8	846	17	1	8	-7	322	16	1	21	-2	553	14	2	5	35	291	9*	2	13	0	327	18
0	4	0	20	327	10*	1	2	-7	398	12	1	8	-6	410	12	1	21	0	304	7*	2	5	36	291	9*	2	13	0	667	10*	
0	4	0	21	1	3935	30	1	2	-5	1016	24	1	8	-5	1194	22	1	21	0	303	7*	2	5	37	291	9*	2	13	0	582	10*
0	4	0	22	3	3731	50	1	2	-4	654	25	1	8	-4	1030	23	1	21	0	1234	10*	2	5	38	291	9*	2	13	0	627	18
0	4	0	23	639	15	1	2	-3	2757	18	1	8	-3	891	23	1	21	0	360	8*	2	5	39	291	9*	2	13	0	307	10*	
0	4	0	24	659	61	1	2	-1	1516	8	1	8	-2	1615	21	1	21	0	490	11	2	5	40	291	9*	2	13	0	414	10	
0	4	0	25	796	15	1	2	0	558	35	1	8	-1	769	21	1	22	-1	364	8*	2	5	41	291	9*	2	13	0	441	12	
0	4	0	26	2942	34	1	2	1	1474	27	1	8	0	1544	20	1	22	0	408	9*	2	5	42	291	9*	2	13	0	566	17	
0	4	0	27	1012	36	1	2	2	867	28	1																				

3	2	0	474	16	3	11	-10	715	19	4	3	6	690	18	4	15	0	405	12	5	8	3	508	13	6	6	4	441	10	
3	2	2	3246	15	3	11	-9	894	21	4	3	7	1289	23	4	15	3	319	8*	5	8	-12	376	8*	6	7	-13	761	15	
3	2	4	869	16	3	11	-8	485	18	4	3	-1	503	12	4	15	3	465	12	5	8	-12	376	8*	6	7	-12	545	12	
3	2	5	442	16	3	11	-7	511	9	4	3	-1	318	15	4	15	3	1015	15	5	8	-11	330	11*	6	7	-10	248	19	
3	2	8	538	14	3	11	-5	772	18	4	4	-10	413	15	4	16	-6	387	10*	5	9	-6	315	11*	6	7	-9	333	9*	
3	2	9	381	10*	3	11	-4	354	6*	4	4	-8	758	19	4	16	-4	1098	21	5	9	-5	729	22	6	7	-7	518	15	
3	2	10	370	8*	3	11	-3	951	16	4	4	-7	311	15	4	16	-1	1583	17	5	9	-4	484	18	6	7	-6	310	10*	
3	2	11	425	9*	3	11	-2	603	7	4	4	-3	321	10*	4	16	0	340	9	5	9	-2	389	14	6	7	-5	413	14	
3	2	12	370	8*	3	11	-1	656	14	4	4	-2	332	10*	4	16	2	505	13	5	9	-1	978	23	6	7	-4	603	18	
3	2	13	425	9*	3	11	0	327	7*	4	4	-1	337	10*	4	16	4	1285	8*	5	9	0	940	32	6	7	-3	300	10*	
3	2	14	425	9*	3	11	1	731	20	4	4	0	403	11	4	17	-9	422	10	5	10	-10	625	15	6	8	-13	454	10	
3	2	15	425	9*	3	11	2	341	10*	4	4	0	283	10*	4	17	-5	318	8*	5	10	-10	367	10*	6	8	-12	344	8*	
3	2	16	425	9*	3	11	3	405	22	4	4	1	396	22	4	17	-4	290	9*	5	10	-9	695	19	6	8	-11	340	10*	
3	2	17	425	9*	3	11	4	490	16	4	4	2	396	9*	4	18	-9	525	11	5	10	-5	1799	20	6	8	-10	518	16	
3	2	18	425	9*	3	11	5	830	13	4	4	3	336	8*	4	18	-5	724	17	5	10	-3	359	13	6	8	-9	844	21	
3	2	19	425	9*	3	11	6	1231	27	4	4	4	1040	24	4	18	-4	384	10*	5	10	-2	934	10*	6	8	-8	374	12	
3	2	20	425	9*	3	11	7	1747	20	4	4	5	-8	1231	27	4	18	-3	551	14	5	10	-1	925	22	6	8	-7	374	12
3	2	21	425	9*	3	11	8	563	12	4	4	6	-7	743	17	4	18	-1	569	13	5	10	2	549	15	6	8	-6	397	11
3	2	22	425	9*	3	11	9	563	12	4	4	7	-6	600	17	4	19	-8	409	8*	5	11	-9	527	7*	6	8	-5	400	10
3	2	23	425	9*	3	11	10	563	12	4	4	8	-5	795	19	4	19	-1	345	8*	5	11	-6	531	20	6	8	-4	439	10
3	2	24	425	9*	3	11	11	563	12	4	4	9	-4	1384	17	4	20	-4	1031	17	5	11	-5	721	16	6	8	-3	321	7*
3	2	25	425	9*	3	11	12	563	12	4	4	10	-3	600	12	4	20	0	338	7	5	11	-4	613	19	6	8	-2	361	11
3	2	26	425	9*	3	11	13	563	12	4	4	11	-2	959	24	4	20	-12	1196	19	5	11	-3	431	15	6	8	-1	397	10
3	2	27	425	9*	3	11	14	563	12	4	4	12	-1	507	13	4	20	-10	607	18	5	11	-2	400	11	6	8	0	398	8*
3	2	28	425	9*	3	11	15	563	12	4	4	13	0	471	11	4	20	-8	1077	27	5	11	-1	400	11	6	8	-1	397	10
3	2	29	425	9*	3	11	16	563	12	4	4	14	-1	415	9*	4	20	-6	1077	27	5	11	-12	1067	17	6	8	-2	377	9*
3	2	30	425	9*	3	11	17	563	12	4	4	15	-1	415	9*	4	20	-4	1077	27	5	11	-12	1067	17	6	8	-3	377	9*
3	2	31	425	9*	3	11	18	563	12	4	4	16	-10	337	11*	4	20	-2	1031	23	5	11	-1	409	13	6	8	-4	356	9*
3	2	32	425	9*	3	11	19	563	12	4	4	17	-9	1900	20	4	20	0	554	17	5	11	0	336	10	6	8	-5	340	10
3	2	33	425	9*	3	11	20	563	12	4	4	18	-8	406	11	4	20	-1	554	17	5	11	-1	438	11	6	8	-6	340	10
3	2	34	425	9*	3	11	21	563	12	4	4	19	-7	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-7	340	10
3	2	35	425	9*	3	11	22	563	12	4	4	20	-6	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-8	340	10
3	2	36	425	9*	3	11	23	563	12	4	4	21	-5	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-9	340	10
3	2	37	425	9*	3	11	24	563	12	4	4	22	-4	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-10	340	10
3	2	38	425	9*	3	11	25	563	12	4	4	23	-3	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-11	340	10
3	2	39	425	9*	3	11	26	563	12	4	4	24	-2	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-12	340	10
3	2	40	425	9*	3	11	27	563	12	4	4	25	-1	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-13	340	10
3	2	41	425	9*	3	11	28	563	12	4	4	26	0	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-14	340	10
3	2	42	425	9*	3	11	29	563	12	4	4	27	1	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-15	340	10
3	2	43	425	9*	3	11	30	563	12	4	4	28	2	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-16	340	10
3	2	44	425	9*	3	11	31	563	12	4	4	29	3	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-17	340	10
3	2	45	425	9*	3	11	32	563	12	4	4	30	4	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-18	340	10
3	2	46	425	9*	3	11	33	563	12	4	4	31	5	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-19	340	10
3	2	47	425	9*	3	11	34	563	12	4	4	32	6	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-20	340	10
3	2	48	425	9*	3	11	35	563	12	4	4	33	7	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-21	340	10
3	2	49	425	9*	3	11	36	563	12	4	4	34	8	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-22	340	10
3	2	50	425	9*	3	11	37	563	12	4	4	35	9	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-23	340	10
3	2	51	425	9*	3	11	38	563	12	4	4	36	10	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-24	340	10
3	2	52	425	9*	3	11	39	563	12	4	4	37	11	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-25	340	10
3	2	53	425	9*	3	11	40	563	12	4	4	38	12	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-26	340	10
3	2	54	425	9*	3	11	41	563	12	4	4	39	13	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-27	340	10
3	2	55	425	9*	3	11	42	563	12	4	4	40	14	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-28	340	10
3	2	56	425	9*	3	11	43	563	12	4	4	41	15	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-29	340	10
3	2	57	425	9*	3	11	44	563	12	4	4	42	16	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-30	340	10
3	2	58	425	9*	3	11	45	563	12	4	4	43	17	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-31	340	10
3	2	59	425	9*	3	11	46	563	12	4	4	44	18	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-32	340	10
3	2	60	425	9*	3	11	47	563	12	4	4	45	19	2597	16	4	20	-1	554	17	5	11	-11	323	7*	6	8	-33	340	10
3	2	61	425	9*	3	11	48	563	12	4	4	46	20	2597	16	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_α – C_β -Bindungen mit kleinsten CCCO-Torsionswinkeln nahe bei 30° . Bei primären und sekundären Carbonsäuren mit geordneten Carboxylgruppen wurde

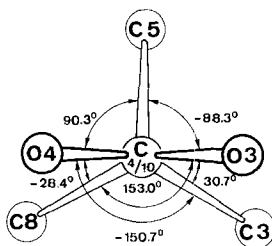
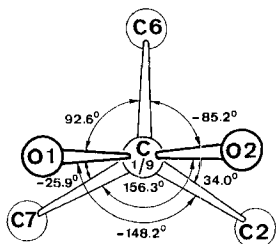


Fig. 9. Orientierung der Carboxylgruppen bezüglich des BCO-Systems.

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

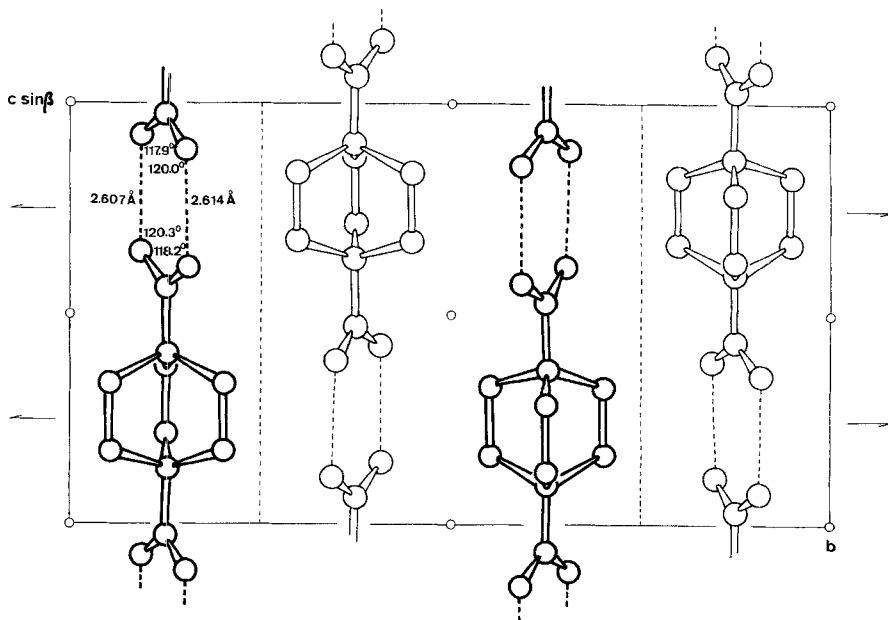


Fig. 10. Packung der Molekeln in der Einheitszelle.

(Projektion entlang a).

festgestellt, dass in der Regel die Carboxyl-C=O-Gruppe bezüglich einer C_α-C_β-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-Dicarbonsäuremolekeln bilden im Kristall mit Hilfe von Wasserstoffbrücken unendliche parallele Ketten (Fig. 10). 1,4-*trans*-Cyclohexan-dicarbonsäure [42] und Terephthalsäure [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 verknüpft⁵⁾. 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 D₃-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-Einfachbindungslänge zu multiplizieren. Als unabhängige interne Parameter dienen der Winkel θ₂ und der Torsionswinkel ω₂.

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

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

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

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

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 θ₂ und ω₂ ermitteln. Für unser Verdrillungsproblem sind nur CCC-Winkel von Interesse, die nicht stark vom Tetraederwinkel abweichen. Für tetraedrisches θ₂ (cos θ₂ = -1/3) ergibt sich aus (4)–(7):

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

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

⁵⁾ 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 φ (Torsionswinkel C(2)-C(1) ... C(4)-C(3)), θ_1 (Winkel C(2)-C(1)-C(6)) und ω_1 (Torsionswinkel C(3)-C(2)-C(1)-C(7) bzw. C(3)-C(2)-C(1)-C(6) entsprechend positivem bzw. negativem ω_2 – siehe Fig. 3) – resultieren dann in Abhängigkeit von ω_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 ω_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 θ_1 ergibt sich dann ohne weiteres:

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

Diese Beziehung ist für tetraedrisches θ_1 und θ_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 ω_1 und θ_2 lautet im D_{3h} -Fall:

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

Nähert sich θ_2 dem Wert 180° , so liefert diese Beziehung für ω_1 einen Wert von 30° (was aus Modellüberlegungen nicht unbedingt evident ist!). Für tetraedrisches θ_2 (und damit tetraedrisches θ_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* **27**, 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. GÜNTARD, *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**, 1887 d (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. MARZOCCHI, 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. CRUICKSHANK, *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] LE ROY 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.* **11**, 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); L. 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, Basel

(14. VIII. 69)

Summary. For the alkaloids meloscine, epimeloscine and scandine, isolated from the Apocynaceae *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 Apocynaceae *Melodinus scandens* FORST.¹⁾ bisher zwölf Alkaloide isolieren²⁾, 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 dreien 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 haben³⁾, ist eine farblose Verbindung vom Smp. 178–180°, deren Summenformel massenspektroskopisch zu C₁₉H₂₀N₂O ermittelt wurde. Das UV.-Spektrum (Äthanol) mit einem Maximum bei 253 nm (log ε = 4,04), Schultern bei ca. 280 nm (log ε = 3,4) und bei ca. 289 nm (log ε = 3,2) und einem

1) 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.

2) Die Isolierung all dieser Alkaloide wird in einer späteren Mitteilung beschrieben werden.

3) 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 erhaltene reinste Präparate schmelzen bei 181–185°.