

- [3] Eine analoge Reaktion ist bei entsprechenden Imiden von schwefelfreien Dicarbonsäuren nur im Falle der Succinimide beobachtet worden: *W. Flitsch, R. Schindler, Synthesis 1975, 686.*
 - [4] *U. Schölkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959); zit. Lit.*
 - [5] *U. Berg, J. Sandström, Acta Chem. Scand. 20, 689 (1966).*
 - [6] Synthese des Adipinimids (4), n=3: *A. R. Doumaux, D. J. Trecker, J. Org. Chem. 35, 2121 (1970).*

Daraus erkennt man, daß der Diester (4b) durch Wasserstoff an Pd/C spezifisch an einer nicht substituierten C—C-Bindung angegriffen wird und daß in den Secocuban-Derivaten (5a) bis (5c) stets die schräg gegenüber zur bereits geöffneten Bindung liegende C—C-Bindung aufgeht, welche noch zwei Vierringen gemeinsam angehört. Damit befolgt auch das Cubangerüst die Regeln, die bei der Hydrogenolyse anderer Käfigverbindungen mit kleinen Ringen gefunden wurden^[5] und die anhand der berechneten Bildungsenthalpien ΔH_f^0 und Spannungsgenergien SE (in kcal/mol)^[6] zu verstehen sind:

Hydrierung des Cubans^[1][**]

Von Reinhard Stober und Hans Musso^[*]

Die hohe Spannungsenergie im Cubangerüst (4)^[2] läßt erwarten, daß drei C—C-Bindungen unter relativ milden Bedingungen hydrogenolytisch gespalten werden können.

Jetzt wurde gefunden, daß bei der Hydrierung von Cuban (4a) in Methanol über Palladium-Kohle bei 20°C und Normaldruck in ca. 2 h ein Mol Wasserstoff aufgenommen wird und Secocuban (5a) entsteht, das unter weiterer Aufnahme von Wasserstoff langsam über Tricyclo[4.2.0.0^{4,7}]octan (6a) in Bicyclo[2.2.2]octan (7a) übergeht. Neben (7a) findet man noch ca. 12% Bicyclo[3.2.1]octan (11), dessen Bildung durch Umlagerung von (4a) zum Cunean (8) und von (5a) zum Secocunean (9) und deren Hydrierung gedeutet werden kann^[3]. Die getrennte Hydrierung von (5a) liefert über mindestens drei im Gaschromatogramm erkennbare Zwischenstufen ebenfalls (7a) und (11) im Verhältnis 4:3. Cuban-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (4b) ergibt über nur eine Dihydro- und nur eine Tetrahydro-Zwischenstufe [(5b) bzw. (6b)] reinen Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäureester (7b)^[4], während der *endo,endo*-Secocubanester (5c) über (6c) den 2,5-Dicarbonsäureester (7c) liefert, der aus (4b) mit Pd/C nicht entsteht, wohl aber aus (4b) mit Pt in Eisessig neben (7b) in geringer Menge. Tricyclo[3.1.1.1^{2,4}]octan (1), Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan (2) sowie Bicyclo[4.2.0]octan (3) und entsprechende Dicarbonsäureester konnten in keinem Falle beobachtet werden.

	ΔH_f°	SE
(1)	64.5	93.7
(2)	50.3	79.5
(3)	- 4.4	30.7
(4)	148.6	165.9
(5)	88.9	112.0
(6)	32.9	62.1
(7)	- 22.2	13.0
(11)	- 23.0	12.1

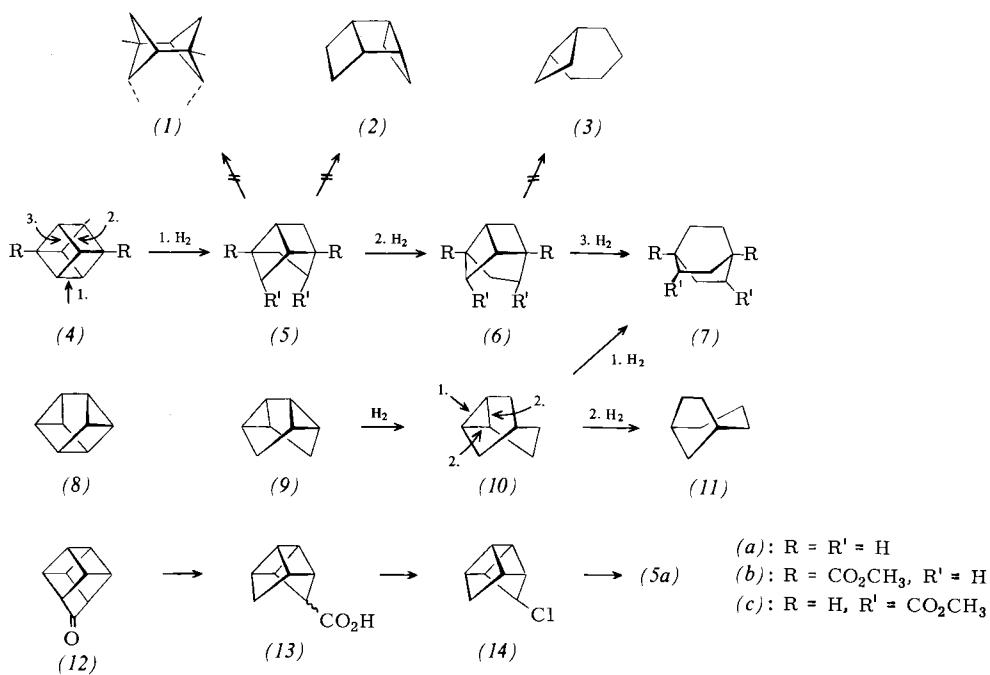
Es wird spezifisch diejenige Bindung geöffnet, die den größten Spannungsabbau liefert.

Secocuban (2a) wurde aus Homocubanon (12) durch Spaltung mit Kalium-*tert*-butanolat in THF/H₂O zum *exo*-*endo*-Gemisch der Carbonsäure (13)^[7], Grob-Abbau^[8] zum *exo*-Chlorid (14) und Enthalogenierung hergestellt^[9]; Fp = 101 bis 103°C; ¹H-NMR (CDCl₃): *qi* 3.29 (2H, J = 3 Hz), *m* 3.04 (4H), *d* 2.43 (*endo*-4-H, 7-H, J = 10 Hz), *m* 2.15 (*exo*-4-H, 7-H); ¹³C-NMR (CDCl₃): 25.9, 40.1 und 47.2 ppm. Die Hydrierungsprodukte wurden durch gaschromatographischen und spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert: (6a)^[10], (6c)^[11], (7b)^[12], (7c)^[13].

Ein eingegangen am 4. April 1977 [Z 711]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 28636-10-4 / (4a): 277-10-1 / (4b): 29412-62-2 / (5a): 3104-90-3 / (5b): 62476-37-3 / (5c): 13366-97-7 / (6a): 3104-91-4 / (6b): 62476-38-4 /



[*] Prof. Dr. H. Mussو, Dipl.-Chem. R. Stober,
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe

[**] Prof. J. Dunitz, Zürich, Dr. M. Tichý, Prag, und Prof. R. Askani, Gießen, danken wir für Vergleichspräparate, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, der BASF AG für Cyclooctatetraen.

(6c): 62504-65-8 / (7a): 280-33-1 / (7b): 1459-96-7 / (7c): 25225-85-8 /
(11): 6221-55-2 / (12): 15291-18-6 / (14): 62476-39-5.

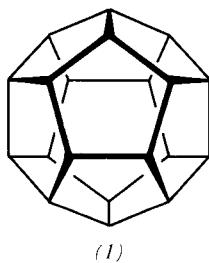
[1] 6. Mitteilung über die Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe. - 5. Mitteilung: *U. Biethan, U. Cuntze, H. Musso*, Chem. Ber. 110 (1977), im Druck.

- [2] B. D. Kybett, S. Carroll, P. Natalis, D. W. Bonnell, J. L. Margrave, *J. L. Franklin, J. Am. Chem. Soc.* 88, 626 (1966).
- [3] Die Hydrierung von (9) über (10) zu (7a) und (11) ist bekannt: N. A. Le Bel, R. N. Liesemer, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4301 (1965); I. C. Kochenko, E. M. Militskaja, A. F. Platé, *J. Org. Chem. USSR* 8, 560 (1972); *Zh. Org. Khim.* 8, 555 (1972).
- [4] Zum gleichen Ergebnis kam unabhängig von uns K. J. Toyne, University of Hull; persönliche Mitteilung.
- [5] H. Musso, *Chem. Ber.* 108, 337 (1975); E. Ōsawa, P. v. R. Schleyer, L. W. K. Chang, V. V. Kane, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4189; B. Deppisch, H. Guth, H. Musso, E. Ōsawa, *Chem. Ber.* 109, 2956 (1976).
- [6] E. M. Engler, J. D. Andose, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8005 (1973). Die molekulmechanischen Rechnungen einiger Zwischenstufen wurden von E. Ōsawa, Sapporo, ausgeführt.
- [7] W. G. Dauben, L. N. Reitman, *J. Org. Chem.* 40, 835 (1975).
- [8] K. B. Becker, M. Geisel, C. A. Grob, F. Kuhnen, *Synthesis* 1973, 493.
- [9] Alle neuen Verbindungen lieferten passende Analysen und Spektren; R. Stober, Dissertation, Universität Karlsruhe 1977.
- [10] R. Askan, *Chem. Ber.* 110 (1977), im Druck.
- [11] N. A. Sasaki, R. Zunker, H. Musso, *Chem. Ber.* 106, 2992 (1973).
- [12] J. C. Kauer, R. E. Benson, G. W. Parshall, *J. Org. Chem.* 30, 1431 (1965); O. Ermer, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 52, 1861 (1969).
- [13] M. Tichý, J. Sicher, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37, 3106 (1972).

Symmetrie und Schwingungsfrequenzen von Dodecahedran^{**}

Von Otto Ermer[†]

Das bislang unbekannte Dodecahedran-Molekül (1)^[1] mit der Symmetrie I_h (Ikosaedergruppe) ist charakterisiert durch eine sehr hohe Torsionsspannung und eine sehr kleine Winkelspannung. Die Partialkonformationen um alle 30 symmetriäquivalenten C—C-Bindungen sind exakt ekliptisch, während die jeweils 60 äquivalenten C—C—C- und H—C—C-Winkel in der Nähe des Tetraederwinkels liegen. Bei I_h -Symmetrie sind sämtliche Bindungswinkel und Torsionswinkel im Dodecahedran-Molekül fixiert; sie betragen: C—C—C 108° , H—C—C 110.9052° , C—C—C—C 0° und $\pm 116.5651^\circ$ ^[2], H—C—C—C $\pm 121.7175^\circ$, H—C—C—H 0° .



(1)

Es stellt sich die Frage, ob die Struktur minimaler Energie von Dodecahedran tatsächlich I_h -Symmetrie besitzt oder ob eine Deformation zu niedrigerer Symmetrie existiert, die zu energetisch günstigeren Torsionswinkeln führt. Eine solche Verzerrung müßte eine Erhöhung der Winkelspannung zur Folge haben, da fünfgliedrige Ringe nichtplanar werden, so daß der durchschnittliche C—C—C-Winkel kleiner als 108° und der durchschnittliche H—C—C-Winkel größer als 110.9052° wird. „Non-bonded“-Abstößungen zwischen H-Atomen spielen für unsere Betrachtung bei einem berechneten kürzesten

[†] Dr. O. Ermer
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

H...H-Abstand von 2.328 \AA keine wesentliche Rolle. (Die berechneten C—C- und C—H-Bindungslängen betragen 1.538 bzw. 1.107 \AA .)

Wir berichten hier über Kraftfeldrechnungen, die bestätigen, daß die Struktur minimaler Energie von Dodecahedran mit großer Wahrscheinlichkeit I_h -Symmetrie besitzt. Das Absinken der Torsionsenergie beim Verzerren von I_h -symmetrischem Dodecahedran kann den gleichzeitigen Anstieg der Winkeldeformationsenergie nicht ausgleichen.

Das zur Diskussion stehende Problem läuft auf die Frage hinaus, ob die optimale Dodecahedran-Geometrie mit I_h -Symmetrie einem echten Minimum oder einem partiellen Maximum der potentiellen Energie entspricht^[3]. Dies läßt sich prüfen, wenn man mit symmetriehaltenden Energieoptimierungsverfahren arbeitet und am Minimum bzw. partiellen Maximum die Matrix F der zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Cartesischen Atomkoordinaten berechnet. Beide Forderungen erfüllt das Newton-Raphson-Verfahren. Die Diagonalisierung der massengewichteten F -Matrix liefert die Schwingungsfrequenzen und Normalkoordinaten. Beim Vorliegen einer oder mehrerer imaginärer Frequenzen – F hat dann einen oder mehrere negative Eigenwerte – haben wir es mit einem partiellen Maximum zu tun, sonst mit einem echten Energieminimum.

Die mit Hilfe unseres früher beschriebenen Kraftfelds^[4] berechneten Schwingungsfrequenzen von Dodecahedran der Symmetrie I_h sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Als Winkeldeformationskonstanten und Referenzwinkel für die Methingruppe wurden die entsprechenden Werte für die Methylengruppe benutzt. Alle Frequenzen sind reell, die höchstsymmetrische Dodecahedran-Geometrie entspricht demnach in unserem Kraftfeld einem echten Energieminimum. Die I_h -Struktur ist darüber hinaus ziemlich starr, wie der relativ hohe Wert (395 cm^{-1}) für die niedrigste Schwingungsfrequenz zeigt.

Tabelle 1. Berechnete Schwingungsfrequenzen von Dodecahedran (in cm^{-1} ;
IR-aktiv: T_{1u} , Raman-aktiv: A_g und H_g).

A_g	2899 732	T_{1u}	2898 1310 760
T_{1g}	1275	T_{2u}	2892
T_{2g}	1239 500		1242 1107 770
G_g	2892 1200 1052 733	G_u	2893 1249 913 512
H_g	2895 1300 1166 1101 846 395	H_u	1249 1147 1089 414

Um festzustellen, welche Änderungen im Kraftfeld nötig wären, damit I_h -symmetrisches Dodecahedran einem partiellen Energiemaximum entspricht, d. h. um weniger symmetrische Strukturen energetisch günstiger zu machen, haben wir einige Rechnungen mit modifizierten Potentialkonstanten angestellt. Eine Erniedrigung der C—C—C-Referenzwinkel und eine Erhöhung der H—C—C-Referenzwinkel ist von geringem Einfluß, da beim Verzerren nicht alle Winkel kleiner bzw. größer werden, sondern nur die jeweiligen Durchschnittswerte. Eine Erniedrigung der Winkeldeformationskonstanten oder eine Erhöhung der Torsionskonstanten bewirkt den Übergang vom Minimum zum Maximum. Wie es der relativ hohe Wert