

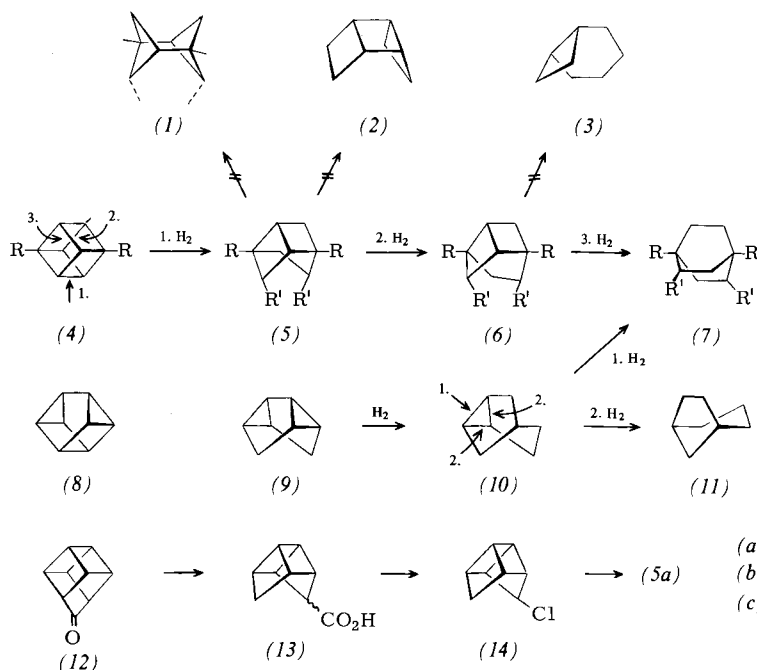
- [3] Eine analoge Reaktion ist bei entsprechenden Imiden von schwefelfreien Dicarbonsäuren nur im Falle der Succinimide beobachtet worden: W. Flitsch, R. Schindler, *Synthesis* 1975, 686.  
 [4] U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* 71, 260 (1959); zit. Lit.  
 [5] U. Berg, J. Sandström, *Acta Chem. Scand.*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

## Hydrierung des Cubans<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Reinhard Stober und Hans Musso<sup>[\*]</sup>

Die hohe Spannungsenergie im Cubangerüst (4)<sup>[12]</sup> 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<sup>4,7</sup>]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<sup>[3]</sup>. 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)<sup>[4]</sup>, 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<sup>2,4</sup>]octan (1), Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octan (2) sowie Bicyclo[4.2.0]octan (3) und entsprechende Dicarbonsäureester konnten in keinem Falle beobachtet werden.



[\*] Prof. Dr. H. Musso, 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.

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<sup>[5]</sup> und die anhand der berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$  und Spannungsenergien SE (in kcal/mol)<sup>[6]</sup> zu verstehen sind:

	$\Delta H_f^0$	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 Homocuban (12) durch Spaltung mit Kalium-*tert*-butanolat in THF/H<sub>2</sub>O zum *exo-endo*-Gemisch der Carbonsäure (13)<sup>[7]</sup>, Grob-Abbau<sup>[8]</sup> zum *exo*-Chlorid (14) und Enthaloxygenierung hergestellt<sup>[9]</sup>; Fp = 101 bis 103°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 25.9, 40.1 und 47.2 ppm. Die Hydrierungsprodukte wurden durch gaschromatographischen und spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert: (6a)<sup>[10]</sup>, (6c)<sup>[11]</sup>, (7b)<sup>[12]</sup>, (7c)<sup>[13]</sup>.

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 /

(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.

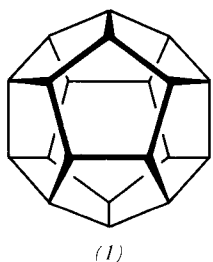
[1] 6. Mitteilung über die Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe. - 5. Mitteilung: U. Biethan, U. Cuntze, H. Musso, *Chem. Ber.* 110 (1977), im Druck.

- [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. Milvitskaja, 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 molekülmechanischen 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. Kühnen, Synthesis 1973, 493.
- [9] Alle neuen Verbindungen lieferten passende Analysen und Spektren; R. Stober, Dissertation, Universität Karlsruhe 1977.
- [10] R. Askani, 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Otto Ermer<sup>[\*]</sup>

Das bislang unbekannte Dodecahedran-Molekül (1)<sup>[1]</sup> mit der Symmetrie  $I_h$  (Ikosaedergruppe) ist charakterisiert durch eine sehr hohe Torsionsspannung und eine sehr kleine Winkelspannung. Die Partialkonformationen um alle 30 symmetrieäquivalenten 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  $108^\circ$ , H—C—C  $110.9052^\circ$ , C—C—C—C  $0^\circ$  und  $\pm 116.5651^\circ$ <sup>[2]</sup>, H—C—C—C  $\pm 121.7175^\circ$ , H—C—C—H  $0^\circ$ .



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  $108^\circ$  und der durchschnittliche H—C—C-Winkel größer als  $110.9052^\circ$  wird. „Non-bonded“-Abstoßungen zwischen H-Atomen spielen für unsere Betrachtung bei einem berechneten kürzesten

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

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<sup>[3]</sup>. Dies läßt sich prüfen, wenn man mit symmetrieerhaltenden 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<sup>[4]</sup> 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 ( $395 \text{ cm}^{-1}$ ) für die niedrigste Schwingungsfrequenz zeigt.

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

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

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

[\*] Dr. O. Ermer

Abteilung für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum

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