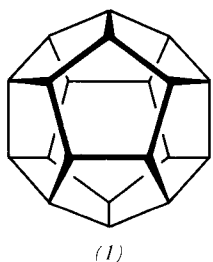


- [2] B. D. Kybett, S. Carroll, P. Natalis, D. W. Bonnell, J. L. Margrave, J. L. Franklin, J. Am. Chem. Soc. 88, 626 (1966).
- [3] Die Hydrierung von (9) über (10) zu (7a) und (11) ist bekannt: N. A. Le Bel, R. N. Liesemer, J. Am. Chem. Soc. 87, 4301 (1965); I. C. Kochenko, E. M. Milvitskaja, A. F. Platé, 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. Kuhnen, 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^[**]

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 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° , 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° .



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“-Abstoßungen zwischen H-Atomen spielen für unsere Betrachtung bei einem berechneten kürzesten

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 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^[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 1242 1107 770
T_{2g}	1239 500	G_u	2893 1249 913 512
G_g	2892 1200 1052 733	H_u	1249 1147 1089 414
H_g	2895 1300 1166 1101 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.

für die niedrigste Schwingungsfrequenz nahelegt, sind die für den Übergang erforderlichen Änderungen dieser Konstanten indessen unsinnig groß: Bei jeweils gleicher Reduktion der Deformationskonstanten für die C—C—C- und H—C—C-Winkel ist z.B. eine Herabsetzung auf etwa ein Fünftel der ursprünglichen Werte erforderlich, bei Steigerung der Torsionsbarriere um die C—C-Bindungen eine Erhöhung um etwa das Achtfache; bei gleichzeitiger Reduktion der Winkeldeformationskonstanten und Steigerung der Torsionsbarriere (gleiche Änderungsfaktoren) bewirkt eine Änderung um etwa das Dreifache den „Umschlag“ vom Minimum zum Maximum. Wir schließen daraus, daß dem Dodecahedran-Molekül die Symmetrie I_h zukommen muß.

Eingegangen am 25. März 1977 [Z 705]

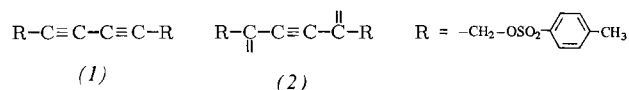
CAS-Registry-Nummern:
Dodecahedran: 4493-23-6.

- [1] L. A. Paquette, M. J. Wyvrat, O. Schallner, D. F. Schneider, W. J. Begley, R. M. Blankenship, J. Am. Chem. Soc. 98, 6744 (1976); J. M. Schulman, T. Venanzi, R. L. Disch, *ibid.* 97, 5335 (1975).
[2] Der Cosinus dieses Winkels beträgt $-\sqrt{5}/5$.
[3] O. Ermer, Struct. Bonding 27, 161 (1976).
[4] O. Ermer, S. Lifson, J. Am. Chem. Soc. 95, 4121 (1973).

Kristallographische Analyse einer topochemischen Polymerisation

Von V. Enkelmann und Gerhard Wegner^[*]

Aus geeignet substituierten Diacetylenen entstehen durch topochemische Polymerisation makroskopische Polymer-Einkristalle^[1]. Die Polymerisation wird thermisch oder durch Bestrahlung ausgelöst. Da polymerisationsfähige Diacetylene im Röntgenstrahl rasch polymerisieren, liegen Strukturdaten bisher nur für die Polymere^[2] oder für inaktive Monomere vor^[3].



Durch Aufnahme von Röntgendaten bei 120 K ist es nun gelungen, erstmals die Struktur eines polymerisationsfähigen Diacetylen, des Hexa-2,4-diin-1,6-diyl-bis-*p*-toluolsulfonats (1), aufzuklären. Da auch die Struktur des daraus entstehenden Polymers (2) bei 120 K vor kurzem gelöst wurde^[4], sind nun die Koordinaten jedes einzelnen Atoms vor und nach der Reaktion bekannt.

Für die dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse benutzen wir Kristalle von (1), die aus Aceton kristallisiert worden waren. Die Intensitätsdaten wurden durch Äqui-Inclinations-Weissenberg-Aufnahmen (Mehrfilmtechnik) bei 120 K gesammelt und die Intensitäten durch visuelle Abschätzung bestimmt. Während der Zeit, die für eine Aufnahme benötigt wurde, überstieg der Umsatz in keinem Fall 5%. Für jede Aufnahme wurde ein neuer Monomerkristall verwendet. 1450 unabhängige Reflexe wurden ausgewertet. Kristallographische Daten des Monomers bei 120 K: $a=1490(1)$, $b=511.0(5)$, $c=2602(4)$ pm, $\beta=92(1)^\circ$; Raumgruppe $P2_1/c$. Wie bei der Tieftemperaturform des Polymers (2)^[4] besteht die asymmetrische Einheit aus zwei unabhängigen Molekülen. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst^[5] und mit dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) verfeinert. Die isotrope Verfeinerung wurde bei einem R-Faktor von 10% abgeschlossen.

[*] Dr. V. Enkelmann, Prof. Dr. G. Wegner
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

Abbildung 1 zeigt eine Projektion benachbarter Moleküle des Monomers und des Polymers in der Tieftemperaturform auf die Ebene der Hauptkette. Während der Polymerisation

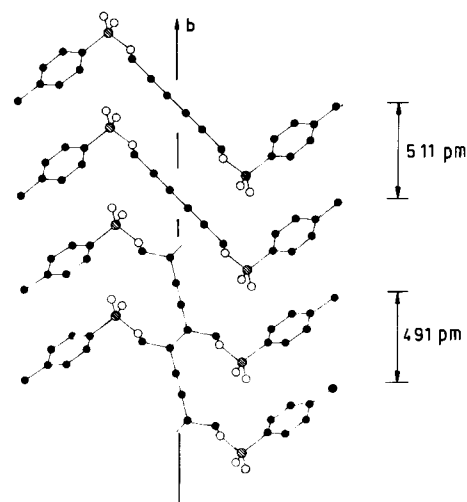


Abb. 1. Projektion benachbarter Moleküle von (1) (oben) und (2) (unten) jeweils auf die Ebene der Hauptkette.

verringert sich die Länge der Stapelachse b von 511 auf 491 pm. Die Differenz von 20 pm pro Anlagerungsschritt muß vom Monomergitter aufgefangen werden, da keine Phasentrennung beobachtet wird. Die Projektion der Monomerstruktur auf

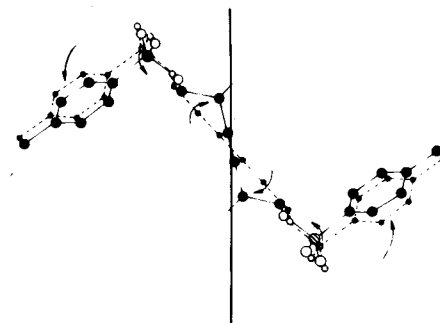


Abb. 2. Änderung der Atomlagen bei der Polymerisation (Projektion der Monomerstruktur – gestrichelt – auf die des Polymers).

die des Polymers ist in Abbildung 2 dargestellt. Neben den erwarteten Koordinatenverschiebungen der Atome, die die Hauptkette bilden, beobachtet man auch Verschiebungen und Drehungen der Seitengruppen, deren Beitrag zum gesamten Mechanismus der Polymerisation bisher nicht berücksichtigt wurde^[6].

Eingegangen am 30. März 1977 [Z 709]

- [1] G. Wegner, Makromol. Chem. 154, 35 (1972).
[2] E. Hädicke, E. C. Mez, C. H. Krauch, G. Wegner, J. Kaiser, Angew. Chem. 83, 253 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 266 (1971); D. Kobelt, E. F. Paulus, Acta Crystallogr. B 30, 232 (1974).
[3] A. W. Hanson, Acta Crystallogr. B 31, 831 (1975); E. Hädicke, K. Penzien, H. W. Schnell, Angew. Chem. 83, 1024 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 940 (1971); E. H. Wibenga, Z. Kristallogr. 102, 193 (1940).
[4] V. Enkelmann, G. Wegner, Makromol. Chem. 178, 635 (1977); V. Enkelmann, Acta Crystallogr., im Druck.
[5] J. P. Declercq, G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. A 29, 231 (1973).
[6] R. H. Baughman, J. Polymer Sci. 12, 1511 (1974).