

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]

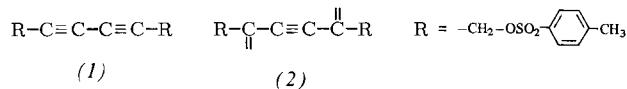
CAS-Registry-Nummern:
Dodecahedran: 4493-23-6.

- [1] L. A. Paquette, M. J. Wyvatt, 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 Röntgendiffraktionsdaten bei 120 K ist es uns nun gelungen, erstmals die Struktur eines polymerisationsfähigen Diacetylenens, des Hexa-2,4-diin-1,6-diyli-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 Tief temperaturform 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 Tief temperaturform auf die Ebene der Hauptkette. Während der Polymerisation

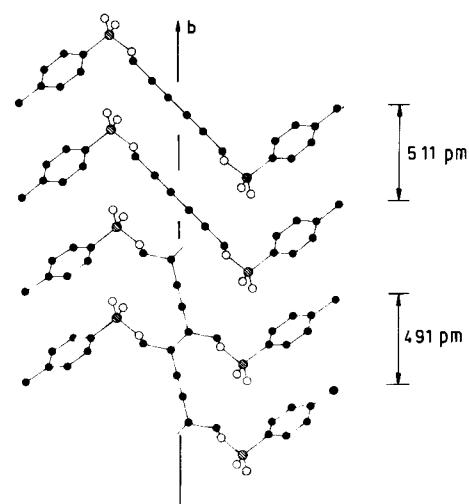


Abb. 1. Projektion benachbarter Moleküle von (1) (oben) und (2) (unten) jeweils auf die Ebene der Hauptkette.

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

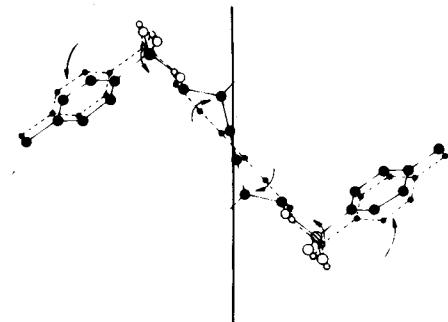


Abb. 2. Änderung der Atomlagen bei der Polymerisation (Projektion der Monomerstruktur – gestrichelt – auf die des Polymers).

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).