

Eine ähnliche Erklärung hat Hagen<sup>[11c]</sup> für magnetische Eigenschaften der sechskernigen Verbindung  $[\text{Fe}_6(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OH})_8(\text{OR})_4(\text{tren})_2]^{2+}$  ( $\text{tren} = 2,2',2''\text{-Triaminotriethylamin}$ ) vorgeschlagen, allerdings legen die bei Raumtemperatur gemessenen  $\mu$ -Werte von  $3.55 \mu_B/\text{Fe}$  einen größeren antiferromagnetischen Austausch als bei unserem System nahe.

Verbindungen wie **1** und **2** sind Vorläufer für mineralisierte Eisen(III)-Verbindungen (z.B. im Proteid Ferritin) und könnten damit repräsentativ für die Art sein, wie Eisen im „Pool der Eisenverbindungen mit niedrigem Molekulargewicht“ vorliegt. Der neue Hydroxo(oxo)eisen(III)-Cluster gehört nicht nur einem neuen Strukturtyp an, sondern zeigt sowohl in **1** als auch in **2** ungewöhnliche magnetische Eigenschaften. Die Interpretation dieser Eigenschaften wird zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkungen in kleinen Clusterverbindungen mit Anionenbrücken beitragen.

### Experimentelles

**1**,  $n = 14.5$ , wurde durch Zugabe einer Lösung von  $\text{H}_2\text{ida}$  (7.5 mmol) und  $\text{NaOH}$  (17.5 mmol) in Wasser (10 mL) zu einer Lösung von  $\text{FeCl}_3$  (2.5 mmol) in Wasser (10 mL) hergestellt. Es bildete sich eine klare, dunkelrote Lösung mit einem pH-Wert von ca. 7.5. Kristallines **1** wurde durch vorsichtiges Eindampfen der wäßrigen Lösung erhalten. Wegen seiner extrem guten Löslichkeit kann **1** besser durch Zugabe eines Überschußes an Ethanol gefällt werden. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer Wasser-Ethanol-Mischung isoliert. Korrekte C,H,N,Fe,Na-Analyse.

**2**,  $n = 12$ , wurde analog zu **1** unter Verwendung von  $\text{KOH}$  (17.5 mmol) hergestellt. Korrekte C,H,N,Fe,K-Analyse.

Eingegangen am 24. September 1992,  
ergänzte Fassung am 2. Januar 1993 [Z. 5595]

- [1] W. Schneider, *Chimia* **1988**, 42, 9.
- [2] *Iron Biomaterials* (Hrsg.: R. B. Frankel, R. P. Blakemore), Plenum, New York, 1991.
- [3] W. Schneider, B. Schwyn in *Aquatic Surface Chemistry* (Hrsg.: W. Stumm), Wiley Interscience, New York, 1987, S. 167.
- [4] K. S. Hagen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1010.
- [5] S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 344, zit. Lit.
- [6] W. Micklitz, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3067.
- [7] N. V. Gërbëléu, A. S. Batsanov, G. A. Timko, Yu. T. Struchkov, K. M. Indrichan, G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, 293, 364.
- [8] D. F. Harvey, C. A. Christmas, J. K. McCusker, P. M. Hagen, R. K. Chadha, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 598; J. K. McCusker, C. A. Christmas, P. M. Hagen, R. K. Chadha, D. F. Harvey, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6114.
- [9] S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 191.
- [10] K. Weighardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 77.
- [11] a) K. Hegetschweiler, H. Schmalle, H. M. Streit, W. Schneider, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3625; b) K. Hegetschweiler, H. Schmalle, H. M. Streit, V. Gramlich, H.-U. Hund, I. Erni, *ibid.* **1992**, 31, 1299; c) K. S. Hagen, V. S. Nair, *ibid.* **1992**, 31, 4048.
- [12] Kristalldaten:  $\text{C}_{24}\text{H}_{65}\text{Fe}_6\text{N}_6\text{Na}_{46.5}$ ,  $M = 1608.87$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.381(4)$ ,  $b = 14.897(6)$ ,  $c = 18.788(8)$  Å,  $\alpha = 96.30(3)$ ,  $\beta = 90.48(3)$ ,  $\gamma = 108.79(3)^\circ$ ,  $V = 2994(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.785 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphit-Monochromator,  $\mu = 1.555 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1646$ , 6491 beobachtete Reflexe ( $F > 4.0\sigma(F)$ ) von 11003 unabhängigen Reflexen ( $22^\circ\text{C}$ ,  $(\omega - 2\theta)$ -Scan). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde durch Patterson-Synthese für die Eisenatome gelöst und mit dem Volle-Matrix-kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren (Programmsystem SHELXTL) verfeinert ( $R = 0.0816$ ). Die Elementarzelle enthält zwei identische unabhängige hexamere Anionen, deren Masseschwerpunkte auf den Inversionszentren (0,0,0) bzw. (1/2, 1/2, 1/2) liegen. In Übereinstimmung mit der Elementaranalyse wurden in der Elementarzelle 29 Wassermoleküle gefunden, von denen sechs fehlgeordnet vorliegen (Besetzungsfaktor 0.5). Diese Wassermoleküle verknüpfen die beiden hexameren Clusteranionen in der Elementarzelle durch ein Netzwerk von über Wasserstoffbrücken gebundenen Natriumgegenionen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 195.

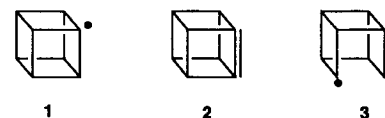
## Photochemische Carboxylierung von Cubanen\*\*

Von A. Bashir-Hashemi\*

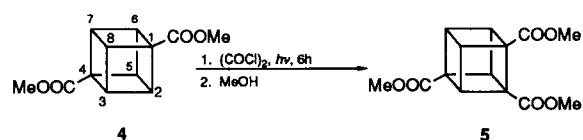
Professor Harold Hart gewidmet

Die mehrfache Funktionalisierung des Cubangerüsts ist noch immer eine anspruchsvolle Synthesaufgabe, die eine schrittweise Einführung und Manipulation von Substituenten verlangt<sup>[1]</sup>. Die *ortho*-Metallierung von Amidocubanen<sup>[2]</sup> war bislang die Methode der Wahl zur Synthese von Polycarboxycubanen<sup>[3]</sup>. In dieser Zuschrift berichten wir über einen neuen Weg zur selektiven Einführung einer oder mehrerer Carboxygruppen in das Cubangerüst.

Vor über fünfzig Jahren beschrieben Kharasch und Brown die photochemische Reaktion von Cyclohexan mit Oxalylchlorid zu Cyclohexancarbonsäure<sup>[4]</sup>. Aufgrund von Umlagerungen der radikalischen Zwischenstufen, die zu einer Verringerung der Ausbeute an gewünschtem Produkt führen, war diese wenig bekannte Reaktion für Synthesen nur eingeschränkt nützlich<sup>[5]</sup>. Das Cubylradikal **1** allerdings stellt wegen seiner Struktur, die dieses tertiäre Brückenkopf-Radikal in eine pyramidale Geometrie zwingt, eine Ausnahme dar<sup>[6]</sup>. Für dieses Teilchen sind sowohl H-Abstraktion als auch  $\beta$ -Spaltung ungünstige Vorgänge, weil sie zu Zwischenstufen noch höherer Energie, z.B. zu Cuban **2**<sup>[7]</sup> oder zu **3**, führen. Das Radikal **3** ist besonders gespannt, da es zugleich ein Brückenkopf-Alken ist. In der Literatur findet man Hinweise darauf, daß das Cubylradikal **1** bei hohen Temperaturen ohne Umlagerungen erzeugt werden konnte<sup>[6]</sup>.



Die Beobachtung, daß Cuban über Radikalreaktionen polyiodiert werden kann<sup>[8]</sup>, stützt ebenfalls die Vermutung, daß die photochemische Carboxylierung des Cubangerüsts präparativ nutzbar sein könnte. Tatsächlich lieferte die Reaktion von käuflichem 1,4-Dimethoxycarbonylcuban **4**<sup>[9]</sup> mit Oxalylchlorid bei sechsstündiger Bestrahlung mit einer das Sonnenlicht nachstellenden Lampe<sup>[10]</sup> und anschließender Veresterung mit Methanol 1,2,4-Trimethoxycarbonylcuban **5** in 72% Ausbeute<sup>[11]</sup>.

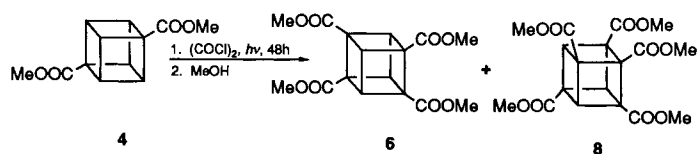


Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 48 h führte zur Bildung von 1,2,4,7-Tetramethoxycarbonylcuban **6** in 55% Ausbeute und von **8**, das durch Chlorcarbonylierung an der Position der 1,2,4,6-tetrasubstituierten Vorstufe **7** entstand, die nur eine Methoxycarbonylgruppe benachbart hatte. Das

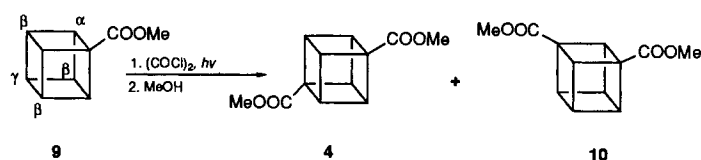
\*] Dr. A. Bashir-Hashemi, Sr. Scientist  
GEO-CENTERS  
762 Rt. 15 South  
Lake Hopatcong, NJ 07849 (USA)

\*\*] Diese Arbeit wurde vom Armament Research, Development and Engineering Center (ARDEC) gefördert. Der Autor dankt Dr. G. Doyle, Dr. T. Axenrod und Dr. J. R. Hardee für ihre Mitwirkung sowie N. Gelber und Dr. T. H. Chen für ihre technische Unterstützung. Besonderer Dank gilt Prof. Eaton für wertvolle Diskussionen.

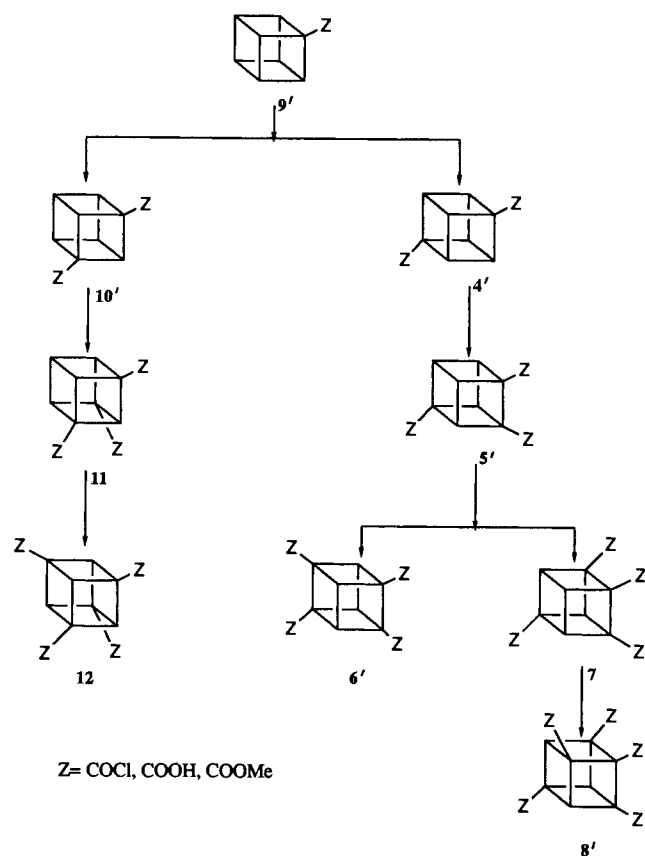
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der  $C_{3v}$ -symmetrischen Verbindung **8** zeigt nur ein Signal für die drei Cubylprotonen bei  $\delta = 4.64$ . Die Bildung des Isomers **7** wurde nach zehnstündiger Bestrahlung nachgewiesen. Weitere isomere tetra- oder penta-substituierte Cubane, die auf die Chlorcarbonylierung in *ortho*-Position zu zwei Carboxygruppen zurückzuführen wären, ließen sich nicht nachweisen.



Diese Beobachtungen weisen auf einen bemerkenswerten Grad an Regioselektivität hin. Der Grund hierfür ist die verminderte Reaktivität jener C-H-Bindungen, die Carboxylgruppen benachbart sind. Daher wurde vorhergesagt, daß die photochemische Carbonylierung von Methoxycarbonylcuban **9** zunächst an den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Positionen stattfindet,



denn die  $\alpha$ -Positionen sollten durch den elektronischen Effekt der Methoxycarbonylgruppe benachteiligt sein. Statistische Überlegungen (drei  $\beta$ -Positionen, aber nur eine  $\gamma$ -Position) sprachen für die Bildung des 1,3-Isomers **10**<sup>[12]</sup> als



Hauptprodukt. Um dies experimentell zu bestätigen, wurde die photochemische Chlorcarbonylierung von **9** mit Oxalylchlorid  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt, indem nach 6, 18 und 36 h Spektren aufgenommen wurden, um die Anteile an di- und höher substituierten Cubanen zu ermitteln. Nach 36 h hatte die 1,3,5-trisubstituierte Verbindung **11** zum 1,3,5,7-tetrasubstituierten Cuban **12** reagiert. Daneben wurden kleine Anteile der Verbindungen **6'** und **7'** nachgewiesen, die aus dem 1,4-disubstituierten Zwischenprodukt **4'** entstanden waren.

Im präparativen Maßstab lieferte die vierstündige Bestrahlung von Cubancarbonsäure, **9** mit H statt Me (1.0 g), und Oxalylchlorid (20 mL) in einem Quarzgefäß mit einem Rayonet-Photoreaktor (1849–2537 Å) nach Hydrolyse **12**,  $Z = \text{COOH}$ , in 60% Ausbeute. Die ursprüngliche Synthese der  $T_d$ -symmetrischen Tetrasäure **12**,  $Z = \text{COOH}$ , nutzte die *ortho*-Metallierung und erforderte mehrere Stufen<sup>[11]</sup>.

Abschließend kann gesagt werden, daß ein einfacher und effizienter photochemischer Weg zur direkten Carboxylierung von Cuban gezeigt wurde. Im Gegensatz zur *ortho*-Metallierung führt diese Methode die neuen Substituenten an entfernten Zentren ( $\beta$  und  $\gamma$ ) ein und ermöglicht so die Synthese einer Vielzahl von Cubanen.

Eingegangen am 26. Oktober 1992 [Z 5652]

- [1] P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421; H. Higuchi, I. Ueda in *Carbocyclic Cage Compounds; Chemistry and Applications* (Hrsg.: E. J. Osawa, O. Yonemitsu), VCH, New York, **1992**, S. 217–244.
- [2] P. E. Eaton, G. Castaldi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 724; A. Bashir-Hashemi, *ibid.* **1988**, *110*, 7234.
- [3] P. E. Eaton, G. T. Cunkle, G. Marchioro, R. M. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 948; P. E. Eaton, H. Higuchi, R. Millikan, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1055; P. E. Eaton, C.-H. Lee, Y. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8016; A. Bashir-Hashemi, H. L. Ammon, C. S. Choi, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 416; J. C. Bottaro, P. E. Pennwell, R. J. Schmitt, *ibid.* **1991**, *56*, 1306; G. Castaldi, R. Colombo, P. Allegrini, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2173; P. E. Eaton, Y. Xiong, J. P. Zhou, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4277.
- [4] M. S. Kharasch, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 454; *ibid.* **1942**, *64*, 329.
- [5] P. K. Freeman, F. A. Raymond, J. C. Sutton, W. R. Kindley, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1448; K. B. Wiberg, V. Z. Williams, Jr., *ibid.* **1970**, *35*, 369; D. E. Applequist, T. Sasaki, *ibid.* **1978**, *43*, 2399.
- [6] P. E. Eaton, T. W. Cole, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 962; T.-Y. Luh, L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3271; R. M. Moriarty, J. S. Khosrowshahi, R. S. Miller, J. Flippen-Andersen, R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8943; K. Hassenrück, J. G. Radziszewski, V. Balaji, G. S. Murthy, A. J. McKinley, D. E. David, V. M. Lynch, H.-D. Martin, J. Michl, *ibid.* **1990**, *112*, 873; D. A. Hrovat, W. T. Borden, *ibid.* **1990**, *112*, 875; P. E. Eaton, J. Tsanaktsidis, *ibid.* **1990**, *112*, 876; E. W. Della, G. M. Elsey, N. J. Head, J. C. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1589; P. E. Eaton, Y. C. Yip, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7692; J. C. Walton, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*(12), 105.
- [7] P. E. Eaton, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7230.
- [8] D. S. Reddy, M. Maggini, J. Tsanaktsidis, P. E. Eaton, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *31*, 805.
- [9] Bei Enichem (Italien) erhältlich.
- [10] Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde kein Hinweis auf die Bildung von Secocubanen gefunden. Siehe P. E. Eaton, R. Millikan, *Org. Chem.* **1990**, *55*, 2823; A. Bashir-Hashemi, P. R. Dave, H. L. Ammon, T. Axenrod, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4835.
- [11] In einer typischen Reaktion wurde eine Lösung des Cubans **4** (1.0 mmol) in 10 mL Oxalylchlorid in einem Pyrex-Kolben unter Rühren mit einer etwa 12 cm vom Kolben entfernten, das Sonnenlicht nachstellenden General-Electric-Lampe (275 W) bestrahlt. Die Reaktionstemperatur wurde zwischen 30 und 40 °C gehalten. Nach beendeter Bestrahlung wurde überschüssiges Oxalylchlorid entfernt, und die Säurechloride wurden mit Methanol in die Methylester überführt. Die Bildung der jeweiligen Zwischenprodukte wurde durch Vergleich mit authentischen Proben bestätigt [1, 3]. Siehe auch: T. Axenrod, B. Liang, A. Bashir-Hashemi, P. R. Dave, D. S. Reddy, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 88. – Die neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.
- [12] J. C. Barborak, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1328.