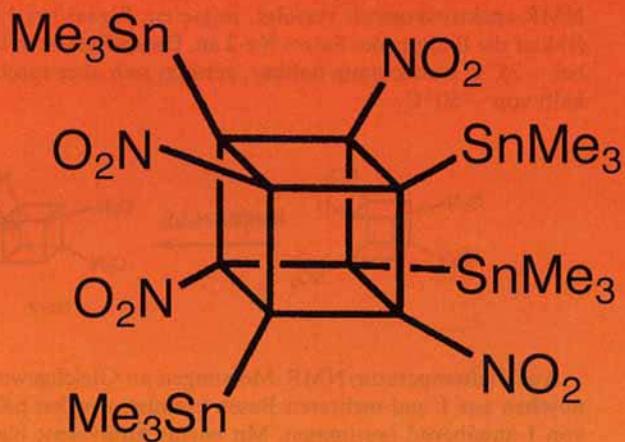
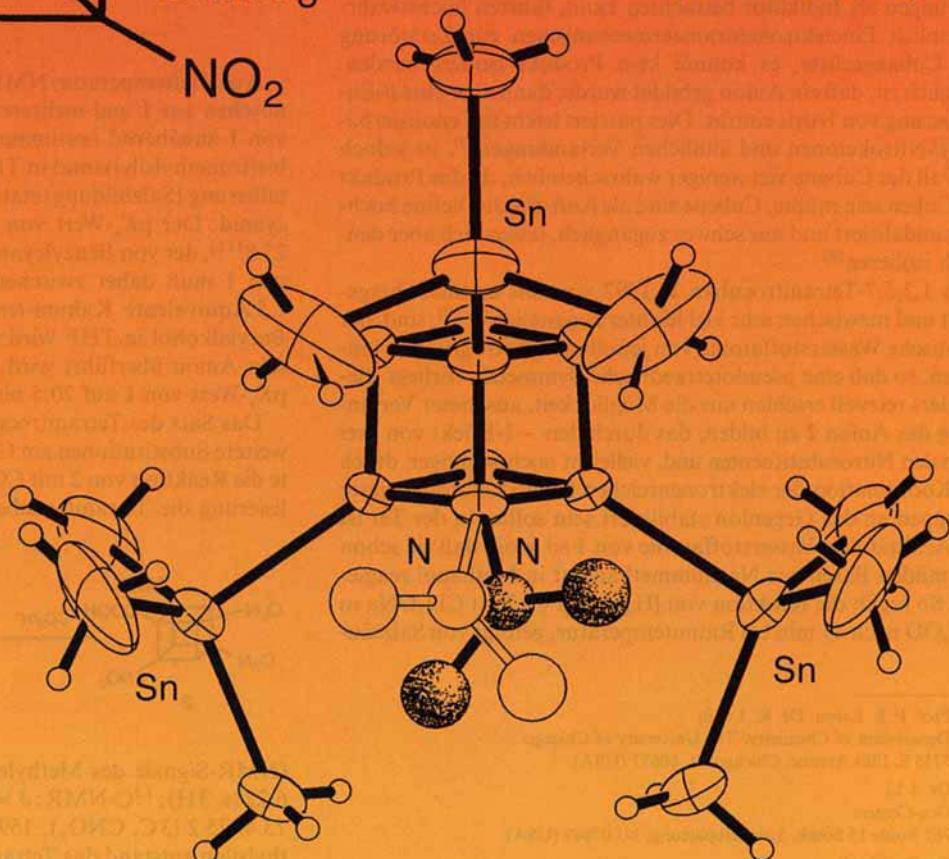


## Käfige, Schichten, Cluster ...



Die Acidität von Tetranitrocuban nutzten P. E. Eaton et al. zur Synthese mehrfach stannylierter Cubane wie des hier gezeigten Tetrakis(trimethylstannyl)-cubans und deren Überführung in noch höher nitrierte Cubane (siehe Seite 940 ff.).



Durch  $\beta$ -Nitrosubstituenten stabilisierte Anionen:  
zur Acidität und *ortho*-Metallierung von  
Nitrocubanen – Penta- und Hexanitrocubane\*\*

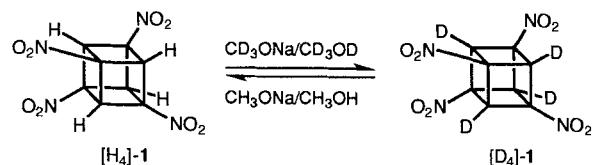
Kirill Lukin, Jianchang Li, Richard Gilardi und  
Philip E. Eaton\*

Nitrogruppen gehören zu den am stärksten elektronenziehenden Gruppen. Hinsichtlich ihres mesomeren und induktiven Effekts übertreffen sie jede andere ungeladene funktionelle Gruppe<sup>[1, 2]</sup>. Anionen mit  $\alpha$ -Nitrosubstituenten sind in hohem Maß durch Ladungsdelokalisierung mesomeriestabilisiert; ein  $\alpha$ -Nitronat (das *aci*-Nitroanion) ist  $10^{10}$  mal weniger basisch als ein von einem Keton abgeleitetes Enolat<sup>[3]</sup>. Die Acidität von Carbonsäuren wird durch den induktiven Effekt eines  $\alpha$ -Nitrosubstituenten etwa um den Faktor 1000 erhöht<sup>[4]</sup>. In dieser Arbeit zeigen wir, auf welch drastische Weise Nitrosubstituenten die Acidität und Chemie von Cubanen beeinflussen.

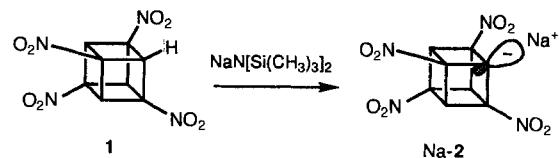
Cubane binden Substituenten durch Orbitale mit hohem  $s$ -Charakter. Daher sind Cubylwasserstoffatome deutlich saurer als solche von gewöhnlichen Kohlenwasserstoffen. Cuban selbst beispielsweise ist etwa 60 000 mal acider als Cyclohexan<sup>[5]</sup>. Versuche, mit Mononitro- und 1,4-Dinitrocubanen den aciditätssteigernden Einfluß von Nitrosubstituenten zu untersuchen (vgl. dazu die Aciditätserhöhung durch Amidsubstituenten<sup>[6]</sup>), erwiesen sich als vollkommen frustrierend, da diese Verbindungen sehr leicht durch Basen zersetzt werden. Nicht eine einzige Substitutionsreaktion gelang. Sofern man vorübergehende Verfärbungen als Indikator betrachten kann, führten höchstwahrscheinlich Einelektronentransfermechanismen zur Zerstörung des Cubangerüsts; es konnte kein Produkt isoliert werden. Möglich ist, daß ein Anion gebildet wurde, dann aber eine  $\beta$ -Eliminierung von Nitrit eintrat. Dies passiert leicht mit enolisierbaren  $\beta$ -Nitroketonen und ähnlichen Verbindungen<sup>[7]</sup>, ist jedoch im Fall der Cubanen viel weniger wahrscheinlich, da das Produkt ein Cuben sein müßte. Cubanen sind als Anti-Bredt-Olefine hochpyramidalisiert und nur schwer zugänglich, lassen sich aber dennoch isolieren<sup>[8]</sup>.

In 1,3,5,7-Tetranitrocuban **1**, 1992 von uns erstmals hergestellt und inzwischen sehr viel leichter zugänglich<sup>[9, 10]</sup>, sind vier identische Wasserstoffatome von jeweils drei Nitrogruppen umgeben, so daß eine pseudotetraedrische Symmetrie vorliegt. Besonders reizvoll erschien uns die Möglichkeit, aus dieser Verbindung das Anion **2** zu bilden, das durch den  $-I$ -Effekt von drei vicinalen Nitrosubstituenten und, vielleicht noch wichtiger, durch die Koordination der elektronenreichen Sauerstoffatome dieser Gruppen an das Gegenion stabilisiert sein sollte. In der Tat ist die Acidität der Wasserstoffatome von **1** so groß, daß sie schon mit milden Basen wie Natriummethanolat in Methanol reagieren. So ergab die Reaktion von  $[H_4]\text{-}1$  mit 0.125 M  $\text{CD}_3\text{ONa}$  in  $\text{CD}_3\text{OD}$  nach 45 min bei Raumtemperatur, gefolgt von Salzsäure

rezugabe und Extraktion mit Essigsäureethylester,  $[\text{D}_4]\text{-1}$  in 87% Ausbeute. Die Reaktion von **1** mit  $\text{CH}_3\text{ONa}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  lieferte wieder  $[H_4]\text{-1}$ .

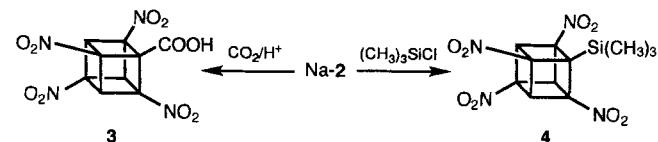


Das Anion, das bei diesen Austauschreaktionen auftreten muß, liegt in methanolischem Natriummethanolat nur in sehr geringer Konzentration vor. In diesem Milieu konnte es weder NMR-spektroskopisch nachgewiesen noch durch andere Elektrophile abgefangen werden. Wurde aber die Reaktion von **1** mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei  $-78^\circ\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt, zeigte ein Signal bei  $\delta = 5.54$  (s) klar die Bildung des Salzes **Na-2** an. Dieses Salz ist in Lösung bei  $-75^\circ\text{C}$  stundenlang haltbar, zersetzt sich aber rasch oberhalb von  $-50^\circ\text{C}$ .



Aus Tief temperatur-NMR-Messungen an Gleichgewichtsmischungen aus **1** und mehreren Basen konnten wir den  $pK_a$ -Wert von **1** annähernd bestimmen. Mit einem Äquivalent Natriumbis(trimethylsilyl)amid in THF findet eine fast vollständige Metallierung (Salzbildung) statt, keine dagegen mit  $\alpha$ -Lithiobenzylcyanid. Der  $pK_a$ -Wert von Bis(trimethylsilyl)amin in THF ist 25.8<sup>[11]</sup>, der von Benzylcyanid 18.7<sup>[12]</sup>. Der entsprechende Wert von **1** muß daher zwischen 20 und 24.5 liegen. Da **1** durch 1.5 Äquivalente Kalium-*tert*-butoxid (der  $pK_a$ -Wert von *tert*-Butylalkohol in THF wird mit 21.6 angegeben<sup>[13]</sup>) teilweise in sein Anion überführt wird, konnten wir das Intervall für den  $pK_a$ -Wert von **1** auf 20.5 bis 22.5 eingrenzen.

Das Salz des Tetranitrocubans **1** kann dazu genutzt werden, weitere Substitutionen am Cubangerüst vorzunehmen. So lieferte die Reaktion von **2** mit  $\text{CO}_2$  in THF bei  $-75^\circ\text{C}$  nach Neutralisierung die Tetranitrocubancarbonsäure **3** in 85% Ausbeute



(NMR-Signale des Methylesters:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.84$  (s, 3H), 6.22 (s, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 54.3$  ( $\text{OCH}_3$ ), 67.0 (3C, CH), 72.0, 73.4, 75.2 (3C,  $\text{CNO}_2$ ), 159.0 (C=O)). Aus **2** und Chlortrimethylsilan entstand das Tetranitro(trimethylsilyl)cuban **4** in 80% Ausbeute ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.16$  (s, 9H), 6.07 (s, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = -3.3$  (3C,  $\text{SiCH}_3$ ), 67.8 (3C, CH), 71.7, 74.4 (3C,  $\text{CNO}_2$ ), 75.5). Diese Umsetzungen sind nach unserer Kenntnis die ersten Substitutionsreaktionen, die über eine „*ortho*-Metallierung“ verlaufen, bei der Nitrogruppen  $\beta$ -C-H-Bindungen aktivieren und das gebildete Anion stabilisieren<sup>[14]</sup>.

[\*] Prof. P. E. Eaton, Dr. K. Lukin

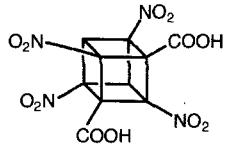
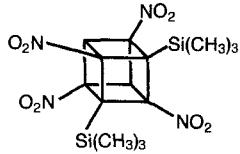
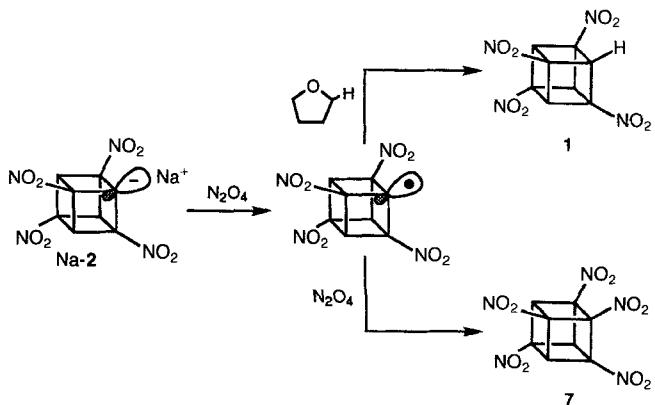
Department of Chemistry, The University of Chicago  
5735 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637 (USA)

Dr. J. Li  
Geo-Centers  
762 Route 15 South, Lake Hopatcong, NJ 07849 (USA)

Dr. R. Gilardi  
Laboratory for the Structure of Matter, The Naval Research Laboratory  
Washington, DC 20375 (USA)

[\*\*] Wir danken Dr. Ravi Shankar und Dr. Gene Wicks für ihre ersten Versuche mit den einfacheren Nitrocubanen sowie Dr. Eric Punzalan und Dr. A. Bashir-Hashemi für Proben von **1**. Unsere Arbeit wurde vom US Army Research, Development and Engineering Center (via Geo-Centers) und vom Office of Naval Research unterstützt.

Wird bei den genannten Umsetzungen Natriumbis(trimethylsilyl)amid in größerem Überschuß verwendet, können noch höher substituierte Cubane erhalten werden. So lieferte die Reaktion von **1** mit fünf Äquivalenten Base und die anschließende Umsetzung mit  $\text{CO}_2$  nach Neutralisierung ein 70:30-Gemisch aus **3** und der Tetranitrodicarbonsäure **5** (NMR-Signale des

**5****6**Schema 1. Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}_4$  mit Na-2.

Dimethylesters:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.90$  (s, 6 H), 6.34 (s, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 54.5$  (2 C,  $\text{OCH}_3$ ), 66.3 (2 C, CH), 72.5 (2 C), 74.4 (2 C), 76.5 (2 C), 159.3 (2 C, C=O)). Auf ähnliche Weise resultierte aus der Reaktion von **1** mit drei Äquivalenten Base und der Weiterreaktion mit Chlortrimethylsilan ein 20:80-Gemisch aus **4** und der bisilylierten Verbindung **6** ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.19$  (s, 18 H), 6.10 (s, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = -3.2$  (6 C,  $\text{CH}_3$ ), 67.1 (2 C, CH), 72.7 (2 C), 75.4 (2 C), 75.8 (2 C)). Wir sind ziemlich sicher, daß **5** und **6** aus **3** bzw. **4** durch erneute Bildung eines Anions entstehen. Tieftemperatur-NMR-Studien geben keinen Hinweis darauf, daß aus **1** ein Dianion gebildet wird.

Da die Anionen, die sich von **1** ableiten, durch einfache Elektrophile sicher abgefangen werden können, hofften wir, daß sich aus ihnen mit Hilfe elektrophiler Nitrierungsreagentien auch höher nitrierte Cubane herstellen ließen. Solche Cubane sollten starke und schlagunempfindliche Sprengstoffe hoher Dichte abgeben<sup>[15]</sup>. Bislang war **1** das am höchsten nitrierte Cuban. Man erhält es aus der entsprechenden Tetracarbonsäure über die Oxidation des von ihr abgeleiteten Amins. Für Cubane mit vicinalen Nitrogruppen ist dieser Weg aber nicht gangbar<sup>[9, 10]</sup>.

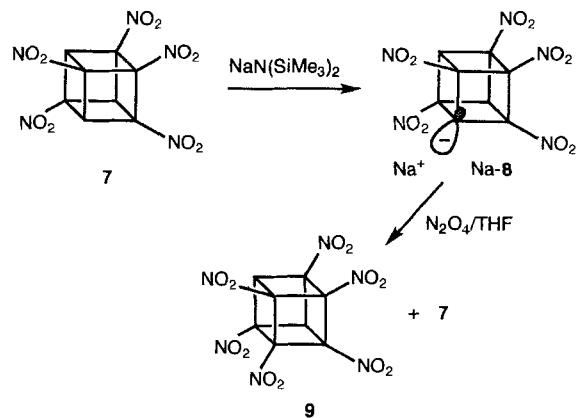
Uns sind keine überzeugenden Beispiele einer erfolgreichen direkten Nitrierung lokalisierter (nicht resonanzstabilisierter) metallorganischer Verbindungen der Alkalimetallelemente bekannt<sup>[16, 17]</sup>. In Einklang damit hatten wir so gut wie keinen Erfolg bei Versuchen, Salze von **1** mit  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ , Acetylinitrat, Tetranitromethan, Amylnitrat oder ähnlichen Reagentien zu nitrieren<sup>[18]</sup>. Jedoch konnte durch Einkondensieren von  $\text{N}_2\text{O}_4$  im Überschuß in eine gefrorene Lösung des Anions **2** in THF bei  $-196^\circ\text{C}$  nach Erwärmen ein Gemisch aus 1,2,3,5,7-Pantanitrocuban **7** und dem Tetranitrocuban **1** erhalten werden. Das legt den Schluß nahe, daß  $\text{N}_2\text{O}_4$  **2** zu einem Radikal oxidiert, das dann entweder dem Solvens THF ein H-Atom entzieht und so **1** bildet oder mit weiterem  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu **7** reagiert (Schema 1).

**7** ist das erste Cuban mit vicinalen Nitrogruppen. Es ist farblos und hochkristallin ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.43$  (s);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 66.5$  (C<sub>4,6,8</sub>-H), 72.8 (C<sub>7</sub>-NO<sub>2</sub>), 78.8 (C<sub>1,3,5</sub>-NO<sub>2</sub>), 93.0 (C<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>)). Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ( $20 \text{ K min}^{-1}$ ) ergab eine ähnliche thermische Stabilität wie bei den früher beschriebenen Polynitrocubanen<sup>[9]</sup>. Die Zersetzung beginnt oberhalb von  $250^\circ\text{C}$ .

Die genaue Struktur von **7** konnte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt werden<sup>[19]</sup>. Der Vergleich mit dem Tetranitrocuban **1**<sup>[9]</sup> ergab, daß die fünfte Nitrogruppe von **7**, obwohl von drei weiteren Nitrogruppen umgeben, keine merkbare Störung der Molekülgometrie hervorruft – Bindungswinkel und -längen sind im wesentlichen unverändert. Im Kristall sind die Moleküle von **7** dichtest gepackt. Jedes Sauer-

stoffatom ist von neun weiteren in einer Entfernung von weniger als  $3.0 \text{ \AA}$  und von vier in einer Entfernung von  $2.75$  bis  $2.92 \text{ \AA}$  umgeben. Diese Anordnung führt zu einer Dichte von  $1.96 \text{ g cm}^{-3}$  bei  $21^\circ\text{C}$ , ein Wert, der nur von wenigen anderen CHNO-Verbindungen übertroffen wird.

Unsere Methode, das Tetranitrocuban **1** über eine *ortho*-Metallierung zu nitrieren, kann auch auf das Pentanitrocuban **7** angewendet werden. So ergab die Reaktion des aus **7** mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid erhaltenen Salzes **Na-8** mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  ein 30:70-Gemisch aus 1,2,3,4,5,7-Hexanitrocuban **9** und dem Pentanitrocuban **7**. Wahrscheinlich wird auch hier eine radikalische Zwischenstufe analog der in Schema 1 durchlaufen.



Die Trennung der Polynitrocubane **7** und **9** erwies sich als sehr schwierig, dennoch konnten wir genug **9** isolieren, um es eindeutig zu identifizieren ( $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 6.73$  (s);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 65.0$  (C<sub>6,8</sub>-H), 78.9 (C<sub>1,7</sub>-NO<sub>2</sub>), 83.1 (C<sub>3,5</sub>-NO<sub>2</sub>), 91.0 (C<sub>2,4</sub>-NO<sub>2</sub>)). Seine Struktur konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse des kristallinen Bisacetonitrilsolvats bestätigt werden<sup>[20]</sup>.

Eingegangen am 12. Oktober 1995,  
veränderte Fassung am 25. Januar 1996 [Z 8469/8470]

**Stichworte:** Carbanionen · Cubane · *ortho*-Metallierung · Nitroverbindungen

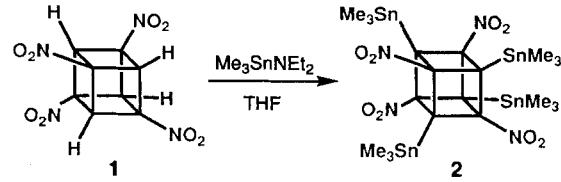
- [1] C. Gardner, E. C. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4328.
- [2] R. W. Taft, I. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2436.
- [3] R. G. Pearson, R. L. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2439.
- [4] H. L. Finkleiner, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 616.

- [5] R. Dixon, A. Streitwieser, P. G. Williams, P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 357.
- [6] Übersicht: P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421.
- [7] N. Ono in *Nitro Compounds. Recent Advances in Synthesis and Chemistry* (Hrsg.: H. Feuer, A. T. Nielsen), VCH Publishers, New York, **1990**, S. 86.
- [8] P. E. Eaton, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7230.
- [9] P. E. Eaton, Y. Xiong, R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10195.
- [10] Zu neueren Verbesserungen der Synthese von 1 siehe a) A. Bashir-Hashemi, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 612; b) R. L. Hertzler, P. E. Eaton, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1993**, Beitrag 128.
- [11] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3232.
- [12] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3505.
- [13] C. A. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 680.
- [14] Auch das Anion von 1,3,5-Trinitrobenzol konnte nicht durch direkte H-Abstraktion erhalten werden. Dieses und andere *o*-Nitrophenyliionen wurden durch Austausch von Br gegen Li unterhalb von  $-100^{\circ}\text{C}$  erzeugt. Abgefangen wurden sie durch Carboxylierung. Zu Details siehe G. Köbrich, P. Buck, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1412; P. Buck, G. Köbrich, *ibid.* **1970**, *103*, 1420.
- [15] a) E. E. Gilbert US Army Research, Development and Engineering Center, Picatinny, NJ, persönliche Mitteilung **1979**; b) J. Alster, O. Sandus, R. Genter, N. Slagg, J. P. Ritchie, M. J. S. Dewar, Vortrag auf dem Working Group Meeting on High-Energy Molecules, **1981**; c) A. P. Marchand, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2377.
- [16] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *33*, 666.
- [17] a) H. Feuer in *The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives, Supplement F* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1982**, S. 805; b) für ein interessantes spezielles Beispiel siehe M. E. Sitzmann, L. A. Kaplan, I. Angers, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 563.
- [18] Ähnlich schlechte Ergebnisse wurden mit Nitrosierungsreagentien erzielt.
- [19] 7: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 6.637(3)$ ,  $b = 23.275(14)$ ,  $c = 7.860(5)$  Å,  $\beta = 113.21(5)^{\circ}$ ,  $V = 115.8(11)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.959 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Kleinheit des dünnen Kristallplättchens ( $0.01 \times 0.35 \times 0.40$  mm) führte zu recht geringen Streuintensitäten und damit auch zu einer relativ geringen Genauigkeit der berechneten Daten. Von 1542 Reflexen ( $\lambda(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 1.54178$  Å,  $T = 294(2)$  K,  $\theta/2\theta$ -Scanmodus,  $2\theta_{\text{max.}} = 96^{\circ}$ ) waren 1051 unabhängig und wurden mit  $I > 2\sigma(I)$  zur Verfeinerung verwendet. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (Integration,  $T_{\text{max.}} = 0.98$ ,  $T_{\text{min.}} = 0.72$ ) wurden durchgeführt. Die Struktur wurde mit den SHELLX-Programmen (G. M. Sheldrick, SHELLXS86 und SHELLXL93, Universität Göttingen) gelöst und verfeinert; Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Methode gegen  $F^2$  mit 218 Parametern (Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome sowie isotrop für die H-Atome).  $R = 0.0668$ ,  $wR2 = 0.1647$  mit Differenz-Fourier-Abweichungen von 0.294 und  $-0.302 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  [20 b].
- [20] a) **9** · 2 MeCN: monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 13.0102(7)$ ,  $b = 7.7242(6)$ ,  $c = 18.0758(12)$  Å,  $\beta = 95.404(7)^{\circ}$ ,  $V = 1808.4(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.676 \text{ g cm}^{-3}$ . Die asymmetrische Einheit umfaßt ein halbes Molekül **9** und ein Molekül Acetonitril. Eine zweizählige kristallographische Achse geht durch die Mitten der zwei- und vierfach substituierten Würffelflächen. Kristallgröße:  $0.36 \times 0.6 \times 0.75$  mm. Von 1567 Reflexen ( $\lambda(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 1.54178$  Å,  $T = 223(2)$  K,  $\theta/2\theta$ -Scanmodus,  $2\theta_{\text{max.}} = 115^{\circ}$ ) waren 1241 unabhängig ( $I > 2\sigma(I)$ ) und wurden zur Verfeinerung verwendet. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (Integration,  $T_{\text{max.}} = 0.65$ ,  $T_{\text{min.}} = 0.47$ ) wurden durchgeführt. Die Struktur wurde wie bei **7** angegeben [19] gelöst und verfeinert.  $R = 0.0407$ ,  $wR2 = 0.1062$  mit Differenz-Fourier-Abweichungen von 0.278 und  $-0.186 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Die Genauigkeit der Zahlenangaben ist hier ca. viermal größer als bei **7**. Das Auftreten von Bindungselektronendichtepeaks in der endgültigen Elektronendichtekarte spricht für die überdurchschnittliche Qualität der Röntgenbeugungsanalyse. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-6“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tched@chemcrys.cam.ac.uk).

## Stabile Zinn- und Bleiderivate von Nitrocubanen und ihre Verwendung zur Mehrfachfunktionalisierung\*\*

Kirill Lukin, Jianchang Li, Richard Gilardi und Philip E. Eaton\*

Die Tatsache, daß 1,3,5,7-Tetrinitrocuban **1** sauer genug ist, um in das Mononatriumsalz überführt zu werden<sup>[11]</sup>, veranlaßte uns zu Versuchen, Derivate mit mehreren Metallsubstituenten zu synthetisieren, indem Metalle verwendet werden, die stärker kovalente Bindungen bilden. Schwache Säuren wie Acetonitril und Cyclopentadien werden von Trialkyl(amino)stannanen metalliert<sup>[12]</sup>. Der Mechanismus dieser Metallierungen ist nicht bekannt, wir vermuten aber, daß er nicht einfach ist. Da Cyclopentadien einen ähnlichen  $pK_a$ -Wert wie Methanol hat und wir bereits wußten, daß Natriummethanolat in  $[\text{D}_1]\text{Methanol}$  basisch genug ist, um den Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium zu bewirken, hofften wir, auch **1** mit einem Aminostannan metallieren zu können. In der Tat verlief die Umsetzung von **1** mit (Dimethylamino)trimethylstannan<sup>[13]</sup> im Überschuß sehr glatt und konnte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ) verfolgt werden. Nach 15 min waren mehr als 50 % von **1** in das Monozinnnderivat ( $\delta = 5.94$  (s)) überführt. Ein weiteres, der Dizinnverbindung entsprechendes Singulett ( $\delta = 5.99$ ) erreichte seine maximale Intensität (60 % Ausbeute) nach etwa 1.5 h, das für die Trizinnverbindung ( $\delta = 6.05$ ) nach 7.5 h (70 % Ausbeute). Nach 48 h waren alle Cubanprotonen-Signale verschwunden, und die Bildung der Tetrazinnverbindung **2** war



vollständig. In präparativem Maßstab (0.1 mmol) ergab die Umsetzung von **1** mit sieben Äquivalenten der Base in THF bei Raumtemperatur nach 24 h in 80 % Ausbeute 1,3,5,7-Tetranitro-2,4,6,8-tetrakis(trimethylstannyl)cuban **2** als stabilen, weißen Feststoff, der durch Säulenchromatographie einfach gereinigt werden konnte<sup>[14]</sup>.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigte die angenommene Struktur (Abb. 1) und ergab eine Fehlordnung bei den Nitrogruppen<sup>[15]</sup>. Dies ist bemerkenswert, weil im allgemeinen die intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den hochpolaren Nitrogruppen von Nitroverbindungen – einschließlich anderer Nitrocubane<sup>[16]</sup> – zu einem hohen Ordnungsgrad führen. Offenbar dienen die raumfüllenden Trimethylstannylgruppen als „Schirme“, die die Nitrogruppen

[\*] Prof. P. E. Eaton, Dr. K. Lukin  
Department of Chemistry, The University of Chicago  
5735 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637 (USA)

Dr. J. Li  
Geo-Centers  
762 Route 15 South, Lake Hopatcong, NJ 07849 (USA)  
Dr. R. Gilardi  
Laboratory for the Structure of Matter, The Naval Research Laboratory  
Washington, DC 20375 (USA)

[\*\*] Wir danken Prof. Larry Sita für ein anregendes Gespräch über Zinnamide und Dr. Eric Punzalan für Proben von **1**. Diese Arbeit wurde vom US Army Research, Development and Engineering Center (via Geo-Centers) und vom Office of Naval Research gefördert.