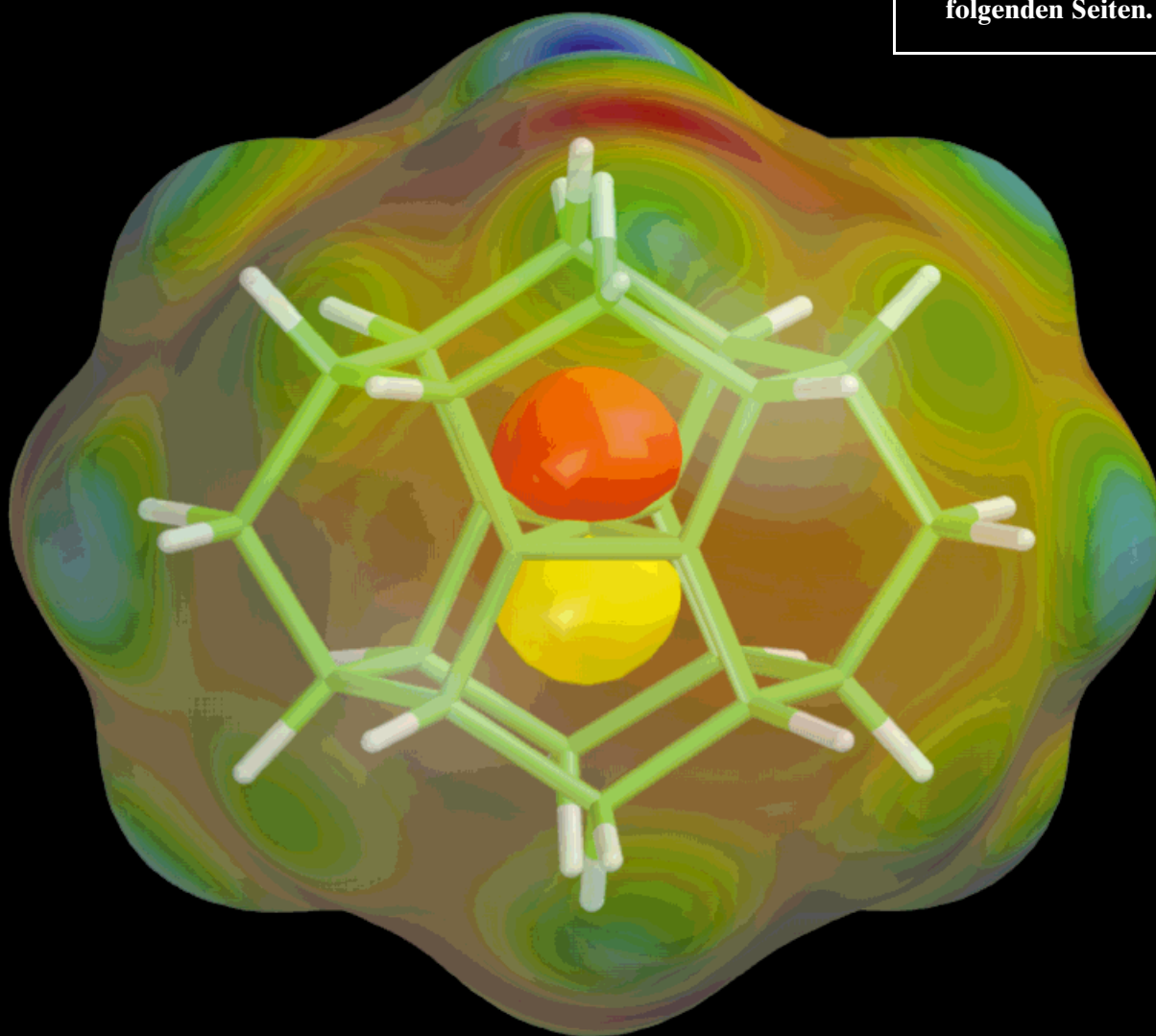


Ein neutraler gesättigter Kohlenwasserstoff mit einem planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatom?

Näheres hierzu auf den folgenden Seiten.



Ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit einer Ionisierungsenergie, die denen von Alkalimetallen ähnelt?

Planar tetrakoordinierter Kohlenstoff in einem neutralen gesättigten Kohlenwasserstoff: theoretischer Entwurf und Charakterisierung**

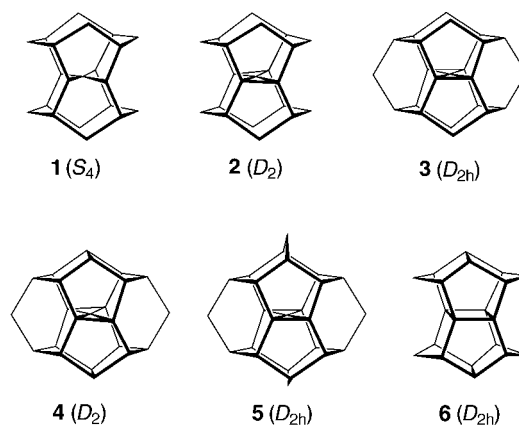
Danne R. Rasmussen und Leo Radom*

Es liegt über ein Jahrhundert zurück, als van't Hoff und Le Bel unabhängig voneinander zu dem Schluß kamen, daß die vier Bindungen zum tetrakoordinierten Kohlenstoffatom in organischen Molekülen annähernd tetraedisch angeordnet sind.^[1] Vor ungefähr 30 Jahren brachten Hoffmann et al.^[2] jedoch die Frage auf, ob es möglich sei, Verbindungen mit einer planaren Bindungsanordnung am tetrakoordinierten Kohlenstoffatom zu entwerfen und zu synthetisieren. Dies wurde sowohl theoretisch^[3] als auch experimentell^[4, 5] bei Systemen erreicht, in denen das planar tetrakoordinierte Kohlenstoffzentrum Metallsubstituenten trägt. Hingegen wurden, wie Keese in einem neuen wichtigen Artikel^[6] erwähnt, „trotz erheblichen Rechenaufwands bis heute keine elektroneutralen Strukturen mit einer planaren C(C)₄-Einheit als stationäre Punkte gefunden.“^[7] Wir beschreiben hier den Entwurf des ersten neutralen gesättigten Kohlenwasserstoffs mit einem planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatom und seine theoretische Charakterisierung durch Molekülorbital-(MO)-Rechnungen.

Ab-initio-MO-Rechnungen^[8] ergaben, daß der Energiebedarf, um die Bindungen an einem tetrakoordinierten Kohlenstoffatom in eine planare Lage zu zwingen, enorm hoch ist.^[9] So ist die planare Struktur von Methan mit der niedrigsten Energie um ungefähr 520 kJ mol⁻¹ energiereicher als die übliche tetraedische.^[10] Da die Energie zum Bruch einer H₃C-H-Bindung rund 100 kJ mol⁻¹ niedriger ist als diese, wird Methan zweifellos eher zerfallen als eine planare Form annehmen. Eine ähnliche Situation ergibt sich für das zentrale Kohlenstoffatom in Neopentan,^[10] bei dem die Planarisierung 880 kJ mol⁻¹ erfordert. Anscheinend ist eine sehr hohe Energiedifferenz zwischen der planaren und der tetraedischen Geometrie die Regel für tetrakoordinierte Kohlenstoffzentren in organischen Molekülen. Eine wichtige Konsequenz dieser hohen Energiebarriere ist, daß die Racemisierung von chiralen Verbindungen über planare Bindungsanordnungen am Kohlenstoffatom im allgemeinen energetisch verboten ist, und so die Enantiomerenreinheit erhalten bleibt. Wie bereits früher beschrieben wurde,^[2, 3, 5c, 9] ist der hohe Energieaufwand eine Folge der ungewöhnlichen Bindungsanordnung bei planar tetrakoordiniertem Kohlenstoffatom, bei dem das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) ein

p-Orbital mit schwach gebundenem Elektronenpaar ist, so daß nur sechs Elektronen für die Bindung der vier Substituenten zur Verfügung stehen.

Wir sind seit einigen Jahren daran interessiert, einen neutralen gesättigten Kohlenwasserstoff mit einem planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatom zu entwerfen, für dessen Bildung strukturelle und nicht elektronische Faktoren die treibende Kraft sein müssen. Unsere Strategie dazu basierte auf Alkylplanverbindungen,^[11] die als gespannte Kohlenwasserstoffkägigverbindungen betrachtet werden können. Wir haben Ab-initio-MO-Rechnungen^[8] mit den Programmen Gaussian 94^[12] und GAMESS^[13] durchgeführt, um die Strukturen und Eigenschaften dieser Moleküle zu untersuchen. Die Geometrien der Alkylplane **1–5** bestimmten wir durch Optimierung auf dem MP2-Niveau mit einer vergrößerten 6-31G(d)-Basis,^[14] die zugehörigen Energien wurden auf dem MP2/6-311+G(2d,p)-Niveau berechnet.



Das einfachste Alkylplan kann durch eine äquatoriale Ebene beschrieben werden, die das potentiell planare quartäre Kohlenstoffatom enthält und auf beiden Seiten durch Cycloalkaneinheiten überdacht ist (z. B. Octaplan **1**).^[11a] Der Winkel δ zwischen den Bindungen am quartären Kohlenstoffatom und der besten Ebene durch dieses Zentrum beträgt bei Octaplan 5.1°, in einer perfekt tetraedischen hingegen 35.3° und in einer exakt planaren Anordnung 0.0°. Somit enthält Octaplan ein fast, aber nicht vollkommen planar tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom.

Die Veränderung in der äquatorialen Ebene in Octaplan durch Knüpfung zweier neuer C-C-Bindungen zwischen gegenüberliegenden Paaren benachbarter α -Kohlenstoffatome führt zu Spiro[2.2]octaplan **2**^[10] mit einem δ -Winkel von 3.1°, womit das tetrakoordinierte Kohlenstoffatom der Planarität noch näher kommt, diese aber immer noch nicht völlig erreicht.

Wenn jedoch die obere und untere Überdachung bei **2** durch Methylenbrücken zu Dimethanospiro[2.2]octaplan **3** verknüpft werden, wird, wie unsere Rechnungen ergaben, am zentralen quartären Kohlenstoffatom absolute Planarität erreicht. Die berechneten Potentialfunktionen^[15] für die Out-of-plane-Biegung bei **1–3** (Abbildung 1) zeigen den klaren Verlauf von einem eindeutig nichtplanaren Zustand mit einer mäßig hohen Inversionsbarriere in **1** bis zur absoluten Planarität in **3**.^[16] Dimethanospiro[2.2]octaplan **3** ist somit der erste neutrale gesättigte Kohlenwasserstoff, in

[*] Prof. L. Radom, D. R. Rasmussen
Research School of Chemistry
Australian National University
Canberra, ACT 0200 (Australien)
Fax: (+61) 2-62490750
E-mail: radom@rsc.anu.edu.au

[**] Wir danken Professor Mark Gordon für die MP2-Frequenzberechnung an Dimethanospiro[2.2]octaplan, die vom United States Department of Defense durch einen Grand-Challenge-Grant ermöglicht wurde, sowie der Australian National University Supercomputer Facility und dem Maui High Performance Computer Center für die großzügige Zuteilung von Rechenzeit auf dem Fujitsu-VPP-300- bzw. IBM-SP-Supercomputer.

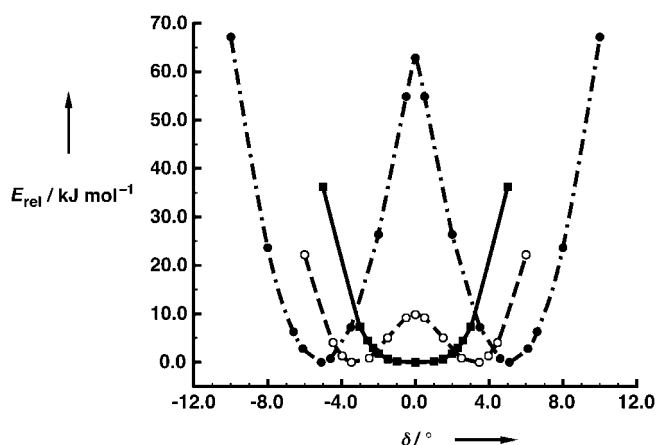


Abbildung 1. Auftragung der berechneten relativen potentiellen Energie E_{rel} [kJ mol⁻¹]^[15] der niedrigsten Mode für die Abweichung von der Planarität am zentralen quartären Kohlenstoffatom gegen den Winkel δ [°], der ein Maß für die Abweichung ist, für Octaplan **1** (●), Spiro[2.2]octaplan **2** (○) und Dimethanospiro[2.2]octaplan **3** (■).

dem ein entweder theoretisch oder experimentell gefundenes planar tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom vorliegt.

Die optimierte Struktur für **3** ist in Abbildung 2 gezeigt. Durch numerische Frequenzanalyse mit doppelter Differenzierung wurde belegt, daß diese D_{2h} -Struktur ein Minimum auf der Potentialenergiefläche ist.^[17] Diese Rechnung be-

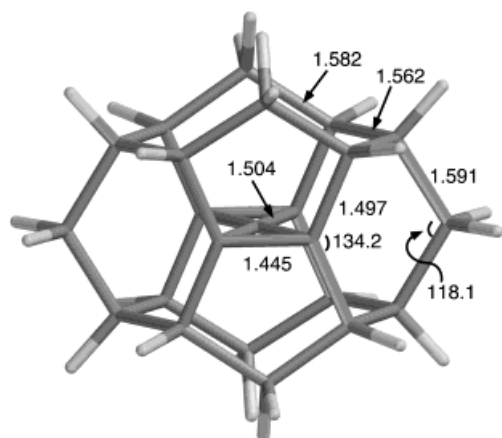


Abbildung 2. Berechnete Struktur von **3** mit Angabe von Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [°].

stätigt, daß **3** tatsächlich eine exakt planare Bindungsanordnung am zentralen Kohlenstoffatom bevorzugt. Die längsten C-C-Bindungen sind 1.582 und 1.591 Å lang. Damit sind keine extrem langen C-C-Bindungen vorhanden, die auf eine inhärente Instabilität im Molekül hinweisen könnten. Tatsächlich ähnelt die Struktur von **3** der des präparativ zugänglichen [4.4.4.5]Fenestranderivats, das das am stärksten planarisierte tetrakoordinierte Kohlenstoffatom ($\delta = 11.5^\circ$) enthält, das bisher experimentell in einem organischen Molekül beobachtet wurde.^[18] Die Längen der innenliegenden Bindungen zum zentralen Kohlenstoffatom in diesem Fenestran-System betragen ungefähr 1.50 Å, während einige periphere Bindungen bis zu 1.60 Å lang sind.

Die Tatsache, daß die berechneten Schwingungsfrequenzen bei **3** alle real sind, zeigt, daß es für jede Zersetzungsart

endliche Barrieren gibt. Dies gibt jedoch keinen Hinweis auf deren Größe. Dafür wären Berechnungen der möglichen Reaktionswege erforderlich, was für ein System von der Größe wie **3** ein größeres Unterfangen wäre.^[19, 20] Wir haben daher mehrere der niedrigsten Schwingungsmoden von **3** untersucht. Wir fanden, daß **3** trotz der hohen Spannung insbesondere am zentralen Kohlenstoffatom in einer relativ tiefen Potentialsenke zu liegen scheint.

Wir haben die Strukturen von zwei weiteren Mitgliedern der Dimethanospiroalkaplan-Familie untersucht, Dimethanospiro[2.2]biocaplan **4** und Dimethanospiro[2.2]binocaplan **5**. Beide Moleküle sind eng mit **3** verwandt, könnten aber präparativ leichter zugänglich sein. Besonders interessant ist **4** angesichts seiner Ähnlichkeit mit Pagodan **6**, einem wohl-bekannten Käfigkohlenwasserstoff, der bei der Synthese von Dodecahedran aus Isodrin eine Rolle spielt.^[21] Unseren Rechnungen zufolge ist **4** am zentralen Kohlenstoffatom nicht vollkommen planar ($\delta = 2.2^\circ$), wobei die Energiedifferenz zwischen der Form mit planar und der mit tetraedrisch umgebenem Kohlenstoffzentrum nur 4.4 kJ mol⁻¹ beträgt. Für das Binocaplan **5** wurde hingegen über eine Potentialkurvenanalyse, wie sie auch für **3** durchgeführt wurde, ein exakt planar tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom wie in **3** gefunden. Vom Standpunkt der Synthese aus betrachtet hat **5** den Vorteil, daß es keine achtlgliedrigen Ringe enthält.

Das HOMO von **3** ist im wesentlichen ein p-Orbital mit freiem Elektronenpaar am zentralen quartären Kohlenstoffatom, das von dem Kohlenwasserstoffkäfig umgeben ist (Abbildung 3). Als Folge davon wird für **3** wie auch für die

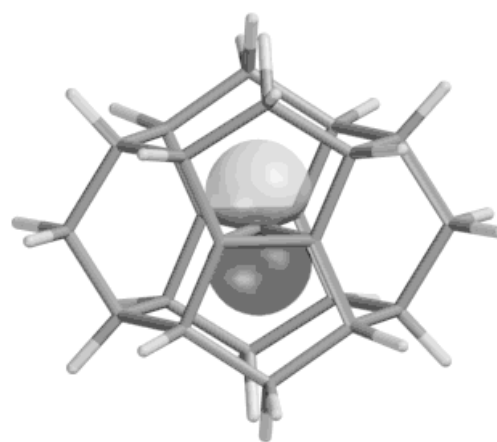


Abbildung 3. Isooberfläche des HOMO von **3** (0.08 e Å⁻³).

einfacheren Mitglieder der Alkaplan-Familie **1**^[11] und **2**^[10] eine extrem niedrige Ionisierungsenergie^[22] von ungefähr 5 eV vorhergesagt, die denen der Alkalimetalle Lithium (5.39 eV) und Natrium (5.14 eV) ähnelt. Unsere Rechnungen weisen ferner darauf hin, daß der umgebende Käfig beim Entfernen des Elektrons vom zentralen Atom nur geringfügig verändert wird und somit das ionisierte Atom durch eine lipophile Umgebung schützt.

Die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse am zentralen, planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatom von **3** führen zu einer neuen organischen Einheit, für die man bemerkenswerte Eigenschaften und Funktionen erwarten kann. Von

Nutzen könnte die einzigartige Kombination der metallartigen Eigenschaften (wie die leichte Entfernbarkeit von Elektronen) und der organischen Eigenschaften (wie die stark kovalenten Bindungen, die die strukturelle Unversehrtheit der Verbindung gewährleisten) sein. Wir hoffen, daß solche Überlegungen zusätzlichen Schwung in die Versuche zur Synthese von Dimethanospino[2.2]octaplan **3** bringen.

Eingegangen am 6. April 1999 [Z13240]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2876–2878

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Ionisierungspotentiale • Käfigverbindungen • Kohlenwasserstoffe • Planar tetrakoordinierter Kohlenstoff

- [1] a) J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, *9*, 445–454; englische Übersetzung: J. H. van't Hoff in *Classics in the Theory of Chemical Combinations, Vol. I* (Hrsg.: O. T. Benfey), Dover, New York, **1963**, S. 151–160; b) J. A. Le Bel, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1874**, *22*, 337–347; englische Übersetzung: J. A. Le Bel in *Classics in the Theory of Chemical Combinations, Vol. I* (Hrsg.: O. T. Benfey), Dover, New York, **1963**, S. 161–171.
- [2] a) R. Hoffmann, R. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4992–4993; b) R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 181–194.
- [3] Siehe z.B.: a) J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5419–5427; b) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4843–4851; c) K. Sörger, P. von R. Schleyer, *J. Mol. Struct. Theochem.* **1995**, *338*, 317–346.
- [4] Siehe z.B.: a) F. A. Cotton, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7886–7891; b) H. Dietrich, W. Mahdi, W. Storck, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 1–10; c) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, A. van Heteren, J. A. Kanters, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7802–7806; d) S. L. Buchwald, E. A. Lucas, W. M. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 397–398; e) S. T. Chacon, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, M. J. Hampden-Smith, *Organometallics* **1991**, *10*, 3722–3735; f) A. D. Horton, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 876–878.
- [5] Siehe auch: a) M. Albrecht, G. Erker, C. Krüger, *Synlett* **1993**, 441–448; b) R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, S. Niu, G. Erker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 754–756; c) D. Röttger, G. Erker, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 840–856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 813–827; d) J. Schottek, G. Erker, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 551–558.
- [6] B. W. Ding, R. Keese, H. Stoeckli-Evans, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 387–388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 375–376.
- [7] Für repräsentative Untersuchungen siehe z.B.: a) K. B. Wiberg, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5967–5970; b) W. C. Agosta in *The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1992**, S. 927–962; c) M. Thommen, R. Keese, *Synlett* **1997**, 231–240.
- [8] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [9] a) M. S. Gordon, M. W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7486–7492; b) M. J. M. Pepper, I. Shavitt, P. von R. Schleyer, M. N. Glukhovtsev, R. Janoschek, M. Quack, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 207–225.
- [10] Die Ergebnisse der Rechnungen im einzelnen sowie eine ausführliche Liste der verwendeten Literatur werden an anderer Stelle veröffentlicht werden: D. R. Rasmussen, M. P. McGrath, L. Radom, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] a) M. P. McGrath, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3320–3321; b) J. E. Lyons, D. R. Rasmussen, M. P. McGrath, R. H. Nobes, L. Radom, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1667–1668.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 94, Revision E.2*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [13] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, Jr., *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- [14] Für den 6-31G(d)-Basissatz haben wir fünf reine d-Funktionen anstelle der üblichen sechs kartesischen Funktionen benutzt. Detaillierte Rechnungen an Modellsystemen (Methan, Neopentan und Spiropentan) deuten darauf hin, daß sich die Bindungsverhältnisse in der zentralen C(C)₄-Einheit nicht gut durch kleine Basissätze beschreiben lassen.^[10] Wir fanden insbesondere, daß diffuse Funktionen am zentralen Atom die relativen Energien der Spezies mit planar bzw. tetraedisch umgebenem Kohlenstoffatom deutlich senken. Die 6-311+G(2d,p)-Basis war der kleinste Basissatz, der dem Basissatzlimit für diese Energiedifferenz hinreichend nahekommt. Wie zu erwarten, ergaben die Rechnungen für die Alkylane, daß die vollständige 6-311+G(2d,p)-Basis durch eine 6-31G(d)-Basis, die am zentralen Kohlenstoffatom auf 6-311+G(2d) und an den vier α -Kohlenstoffatomen auf 6-311+G(d) vergrößert ist, annähernd ersetzt und so der Umfang der Rechnungen deutlich verringert werden kann. Die Optimierung mit der vollständigen 6-311+G(2d,p)-Basis (765 Basisfunktionen für **3**) überschreitet die uns gegenwärtig zur Verfügung stehenden Rechenkapazitäten.
- [15] Die Energien für die Potentialfunktionen wurden auf dem MP2/6-311+G(2d,p)-Niveau mit vollständiger 6-311+G(2d,p)-Basis an allen Atomen berechnet. Die Geometrien wurden auf dem HF/6-31G(d)-Niveau optimiert.
- [16] Die Rechnungen auf dem B3-LYP/6-311+G(3df,2p)-Niveau ergaben ein Doppelsenken-Potential für **3** mit einer Barriere von nur 0.1 kJ mol⁻¹.
- [17] Für diese Berechnung (435 Basisfunktionen) brauchte der Cray-T3E-Rechner am CEWES High Performance Computing Center 32000 Knotenstunden! D. R. Rasmussen, M. S. Gordon, L. Radom, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] V. B. Rao, C. F. George, S. Wolff, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5732–5739.
- [19] Ein erwähnenswerter möglicher Zersetzungsweg verläuft über die Öffnung des zentralen Spiropentans zu allen- und ethylenartigen Einheiten.^[20] Dieser Weg erscheint jedoch aufgrund der extremen Starrheit des Käfigsystems unwahrscheinlich.
- [20] a) R. Herges, persönliche Mitteilung; b) R. Herges, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 255–276.
- [21] H. Prinzbach, K. Weber, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2239–2257, zit. Lit.
- [22] Die Ionisierungsenergien für die Alkylane **1–3** wurden auf dem RMP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)-Niveau ermittelt und betragen 4.6, 4.3 bzw. 4.2 eV. Testberechnungen an Molekülen, für die experimentelle Daten vorliegen, lassen darauf schließen, daß die berechneten Ionisierungsenergien auf diesem Theorieniveau allgemein um 0.3–0.7 eV zu niedrig sind.^[11b]