

eine ausgezeichnete Stereokontrolle erreicht werden. Derzeit arbeiten wir an der Entwicklung asymmetrischer Varianten^[1h, 2l, m, 4c, 8] dieser Methode und ihrer Anwendung in der Naturstoffsynthese.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung des Iodalkens oder -alkins (1.0 mmol) in 9 mL Diethylether wurde unter Rühren bei -78°C unter Inertgas tropfenweise mit *tert*-Butyllithium (1.24 mL, 1.7 M Lösung in Hexan, 2.1 mmol) versetzt. Nach 15 min wurde das Kühlbad entfernt und die Lösung des lithiumorganischen Reagens **1** auf Raumtemperatur erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde über eine Spritzenpumpe langsam (1 h) eine Lösung des Alkens **2** (0.50 mmol) in 3 mL Ether (oder in Ether/THF, siehe Tabelle 1) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung weitere 5 min gerührt und mit dem in der Tabelle angegebenen Elektrophil gequenchet. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ether auf 70 mL verdünnt und mit je 15 mL Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat, Verdampfen des Lösungsmittels und Säulenchromatographie (Kieselgel) erhielt man das cyclisierte Produkt **3**. Alle neuen Verbindungen wurden durch Hochfeld-¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und durch Elementaranalyse oder hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert; z.B. **3g**: weißer Feststoff (60 %, *E:Z* = 100:0); Schmp. 69.5–70.5 °C; Dünnschichtchromatographie: *R*_f = 0.29 (Petrolether 40–60 °C); ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.67–1.83 (m, 2H), 1.90–2.03 (m, 1H), 2.03–2.19 (m, 1H), 2.70–2.90 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 4.17 (t, ³J(H,H) = 8 Hz, 1H), 5.99 (m, 1H), 6.87–6.94 (m, 2H), 7.10–7.30 (m, 7H); ¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 25.7, 32.3, 34.2, 46.6, 55.5, 110.7, 120.6, 122.4, 125.6, 127.1, 128.06, 128.10, 129.1, 133.7, 138.9, 150.0, 157.5; IR (Film): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ = 2954, 2866, 1597, 1585, 1491, 1241, 1029, 753 cm⁻¹; MS (EI): *m/z*: 264 (*M*⁺), 173, 91; HRMS (EI): *m/z*: 264.1518 (ber. für C₁₉H₂₀O: 264.1514, Fehler -1.5×10^{-6}). Elementaranalyse: ber. für C₁₉H₂₀O: C 86.32; H 7.63; gef.: C 85.96; H 7.78.

Eingegangen am 7. Juni 1999 [Z13525]

- [1] Intermolekulare Carbolithierungen: a) L. F. Cason, H. G. Brooks, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1278–1282; b) D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 950–954; c) H. Felkin, G. Swierczewski, A. Tambute, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 707–710; d) G. Köbrich, I. Stöber, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2744–2753; e) J. K. Crandall, A. C. Clark, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4236–4242; f) B. Harichian, P. Magnus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 522–523; g) S. Raucher, G. A. Koolpe, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4252–4253; h) S. Klein, I. Marek, J.-F. Normant, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2925–2926; S. Norsikian, I. Marek, J.-F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7523–7526, zit. Lit.
- [2] Intramolekulare Carbolithierungen: a) V. N. Drozd, Y. A. Ustynyuk, M. A. Tsel'eva, L. B. Dmitriev, *J. Gen. Chem. USSR* **1969**, *39*, 1991–1996; b) J. St. Denis, T. Dolzine, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8260–8261; c) M. J. Smith, S. E. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4615–4168; d) A. Krief, P. Barbeaux, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1214–1215; e) A. Krief, B. Kenda, B. Remacle, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7435–7463, zit. Lit.; f) A. R. Chamberlin, S. H. Bloom, L. A. Cervini, C. H. Fotsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4788–4796; g) W. F. Bailey, A. D. Khanolkar, K. Gavaskar, T. V. Ovaska, K. Rossi, Y. Thiel, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5720–5727, zit. Lit.; h) W. F. Bailey, T. V. Ovaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3080–3090; i) T. V. Ovaska, R. R. Warren, C. E. Lewis, N. Wachter-Jurcsak, W. F. Bailey, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5868–5870; j) W. F. Bailey, M. W. Carson, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9960–9967, zit. Lit.; k) E. Lorthois, I. Marek, J.-F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6693–6694; l) I. Coldham, R. Hufton, D. J. Snowden, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5322–5323; I. Coldham, M. M. S. Lang-Anderson, R. E. Rathmell, D. J. Snowden, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7621–7624, zit. Lit.; m) M. J. Wolterling, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1804–1805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1764–1766; n) M. Oestreich, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1881–1884, zit. Lit.
- [3] Intramolekulare Domino-Carbolithierungen: a) W. F. Bailey, K. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 765–766; b) A. Krief, P. Barbeaux,

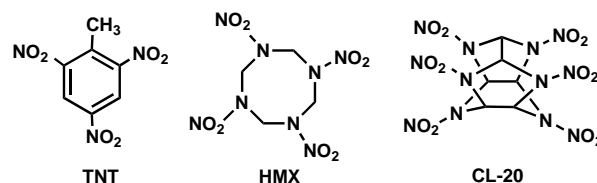
Tetrahedron Lett. **1991**, *32*, 417–420; c) W. F. Bailey, A. D. Khanolkar, K. Gavaskar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8053–8060; d) W. F. Bailey, T. V. Ovaska, *Chem. Lett.* **1993**, 819–820.

- [4] a) X. Wei, R. J. K. Taylor, *Chem. Commun.* **1996**, 187–188; b) X. Wei, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4209–4210; c) X. Wei, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 665–668; d) X. Wei, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6467–6470.
- [5] a) W. F. Bailey, E. R. Punzalan, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5404–5406; b) E. I. Negishi, D. R. Swanson, C. J. Rousset, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5406–5409, zit. Lit.; c) A. Krief, A. Nazih, M. Hobe, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8111–8114, zit. Lit.
- [6] Wichtige Zusammenfassungen: T. Hudlicky, J. D. Price, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1467–1486; F. Neumann, C. Lambert, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3357–3370. Übersicht zu Dominoreaktionen: L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137–170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131–163.
- [7] Synthese von 4-Iod-1-phenyl-1-buten: J. P. McCormick, A. S. Fitterman, D. L. Barton, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4708–4712. Die anderen Iodverbindungen wurden aus den entsprechenden Alkoholen nach G. L. Lange, C. Gottardo, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1473–1479, erhalten.
- [8] Neuerer Übersichtsartikel zu enantioselektiven Carbometallierungen von nichtaktivierten Olefinen: I. Marek, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 535–544.

Hepta- und Octanitrocubane**

Mao-Xi Zhang, Philip E. Eaton* und Richard Gilardi

Für hoch nitrierte Cubane wird vorhergesagt, dass sie stoßunempfindliche, energiereiche Verbindungen von hoher Dichte sind, die ein großes Potential als Spreng- und Treibstoffe aufweisen.^[1] Die Anwendung der Kamlet-Jacobs-Gleichungen^[2] auf Octanitrocuban mit den vorhergesagten Werten für die Dichte ($1.9\text{--}2.2\text{ g cm}^{-3}$)^[3] und die Bildungswärme ΔH_f ($81\text{--}144\text{ kcal mol}^{-1}$)^[4] führt zu berechneten Detonationsgeschwindigkeiten und -drücken, die viel größer sind als die des klassischen C-Nitro-Sprengstoffes TNT,



[*] Prof. Dr. P. E. Eaton, Dr. M.-X. Zhang
Department of Chemistry
The University of Chicago
5735 South Ellis Avenue, Chicago, IL 60637 (USA)
Fax: (+1) 773-702-2053
E-mail: eaton@rainbow.uchicago.edu
Dr. R. Gilardi
Laboratory for the Structure of Matter
The Naval Research Laboratory
Washington, DC 20375 (USA)

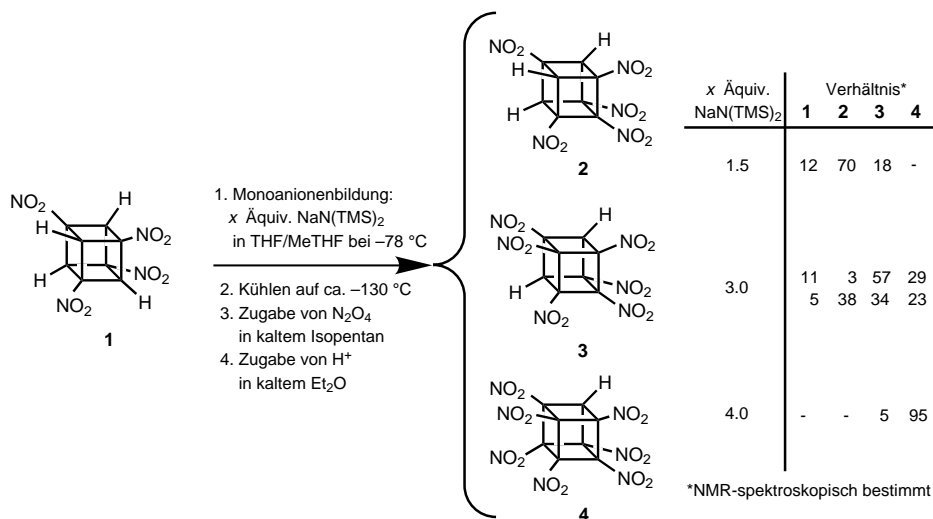
[**] Diese Arbeit wurde in Chicago von der University of Chicago und dem United States Army Armament Research and Development Center (ARDEC) und am Naval Research Laboratory durch das Office of Naval Research, Mechanics Division, gefördert. Wir danken Nat Gelber (ARDEC) für die Herstellung des gesamten in der Arbeit verwendeten Tetranitrocubans sowie Art Bates für seine Ratschläge und Hilfe bei den NMR-Untersuchungen.

15–30% größer als die der N-Nitro-Verbindung HMX, derzeit der energiereichste Standardsprengstoff im militärischen Bereich, und vielleicht sogar größer als die des im Versuchsstadium befindlichen polycyclischen Nitramins CL-20, des wohl stärksten bekannten nichtnuklearen Sprengstoffes.^[5]

Erfolgreiche Methoden zur Synthese hoch nitrierter Cubane sind viel schwerer vorhersagbar. Obwohl die Nitrierung eine der ältesten Reaktionen der Organischen Chemie ist, weiß man abgesehen von der klassischen elektrophilen Nitrierung von π -Systemen kaum etwas über sie. Die systematische Polynitrierung gesättigter Verbindungen ist gänzlich unbekannt. Allgemein ist die systematische Substitution von gespannten Verbindungen wie Cuban und Cyclopropan schwierig. Hauptsächlich aus diesen Gründen haben wir die Herausforderung angenommen, eine rationelle Synthese für Octanitrocuban zu entwickeln. Dabei wurden wir mit der Entdeckung neuer Reaktionen und Verbindungen belohnt, darunter die *ortho*-Magnesiierung, $\Delta^{1,9}$ -Homocubene, Cuban, das Cubylmethyl-Radikal, das Cubyl-Kation, Cubandiyl und die $[n]$ Cubyle.^[6]

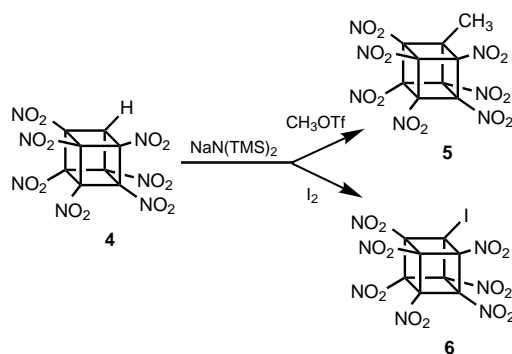
Wie wir bereits früher berichteten,^[7] kann 1,3,5,7-Tetranitrocuban **1** durch Oxidation des Tetraamins mit Dimethyldioxiran hergestellt werden. Das Tetraamin wurde durch eine dem Curtius-Abbau analoge Umsetzung aus der entsprechenden Tetrasäure erhalten, die wiederum entweder über *ortho*-Metallierung von durch Amidgruppen aktivierten Cubanen^[7a] oder durch Photochlorcarbonylierung der Cubanmonocarbonsäure hergestellt wurde.^[7b, 8] Höher nitrierte Cubane können nicht auf die gleiche Weise aus höher carboxylierten Cubanen hergestellt werden, da die Umwandlung über Zwischenstufen verlief, bei der eine elektronenziehende Gruppe einer Elektronendonator-Gruppe benachbart ist. Dies würde unweigerlich zur Spaltung des stark gespannten Cubangerüsts führen.^[7b]

Wie früher gezeigt^[7b, 9] ist **1** ziemlich sauer ($pK_a \approx 21$). Die Nitrierung seines Anions (z. B. in Form des Natriumsalzes) an der schmelzenden (ca. -105°C) Grenzfläche zwischen gefrorenem THF und N_2O_4 lieferte 1,2,3,5,7-Pentanitrocuban **2**, das erste Nitrocuban mit unmittelbar benachbarten Nitrogruppen. Ebenso lieferte die „Grenzflächen-Nitrierung“^[10] des Salzes dieses noch stärker sauren Nitrocubans 1,2,3,4,5,7-Hexanitrocuban **3**. Erwartungsgemäß bildet sich das Anion von Hexanitrocuban leicht, aber für seine erfolgreiche Umsetzung zu Heptanitrocuban **4** erwies sich eine andere, in Schema 1 gezeigte experimentelle Vorgehensweise als entscheidend. Diese ermöglichte sowohl bessere Ausbeuten als auch besser reproduzierbare Synthesen von **2** und **3** in größerem Maßstab.



Schema 1. Schrittweise Nitrierung der Polynitrocubyl-Anionen. Die Produktverteilung ist in Abhängigkeit des Molverhältnisses von **1** zu $\text{NaN}(\text{TMS})_2$ angegeben.

1,3,5,7-Tetranitrocuban **1** wurde in Tetrahydrofuran/ α -Methyltetrahydrofuran (1:1) bei -78°C mit 1.5 Äquiv. $\text{NaN}(\text{TMS})_2$ (TMS = Trimethylsilyl) versetzt. Nachdem sich das Monoanion gebildet hatte, wurde die Lösung auf -125 bis -130°C abgekühlt, wobei eine klare, aber sehr viskose Flüssigkeit entstand. Diese wurde kräftig gerührt, während in kaltem Isopentan gelöstes N_2O_4 im Überschuss zugefügt wurde. Nach einer Minute wurde Salpetersäure in kaltem (-30°C) Diethylether zugegeben, worauf die gesamte Mischung in Wasser gegossen wurde. Nach Standardaufarbeitung (CH_2Cl_2 -Extraktion) zeigte die NMR-spektroskopische Analyse (für einen typischen Ansatz), dass das Produktgemisch hauptsächlich Pentanitrocuban **2** (53 %, isoliertes Produkt), ein wenig Ausgangsmaterial und etwas Hexanitrocuban **3** enthielt. Bei Erhöhung der Menge von $\text{NaN}(\text{TMS})_2$ auf 3 Äquiv. war die Produktverteilung in scheinbar gleichen Ansätzen ziemlich variabel (Schema 1), aber immer wurde eine signifikante Menge von Hexanitrocuban neben etwas Heptanitrocuban **4** gebildet.^[11] Eine weitere Erhöhung der Basenmenge auf 4.0 Äquiv. führte reproduzierbar zur nahezu vollständigen Umwandlung von **1** (1-Gramm-Maßstab) zu Heptanitrocuban (95 %, NMR-spektroskopisch bestimmt), das in 74 % Ausbeute kristallin isoliert wurde! Damit diese Reaktion erfolgen konnte, müssen in dem viskosen Lösungsmittel bei ca. -125°C viele aufeinanderfolgende Umwandlungen sehr schnell abgelaufen sein. Die Nitrierung des Anions von **1** (\rightarrow **2**), Bildung des Anions aus **2**, dessen Nitrierung (\rightarrow **3**), Bildung des Anions aus **3** und dessen Nitrierung (\rightarrow **4**) sind hierfür erforderlich. (Dass dies alles so schnell verläuft, ist um so bemerkenswerter, wenn man bedenkt, dass das erste Anion, **1**⁻, sich unterhalb von -78°C nicht mit brauchbarer Geschwindigkeit bildet.) Die Reaktionsfolge endet mit der Bildung des Anions von **4**, wie die Bildung von Methylheptanitrocuban **5** (Schema 2) in hoher Ausbeute bei der Aufarbeitung mit Methyltriflat statt Säure zeigte.^[12] Dennoch bildete sich selbst bei Zugabe von N_2O_4 im Überschuss kein Octanitrocuban.



Schema 2. Synthese der Methyl- **5** und Iodderivate **6** von Heptanitrocuban **4**. – Tf = Trifluormethansulfonyl.

Heptanitrocuban **4** ist in polaren Lösungsmitteln, z. B. Aceton, THF und CH_2Cl_2 , leicht löslich. Als eine Lösung von **4** in rauchender Salpetersäure mit Schwefelsäure verdünnt wurde, bildeten sich schöne, farblose, lösungsmittelfreie Kristalle. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigte die angenommene Struktur und lieferte für die Dichte einen genauen Wert von 2.028 g cm^{-3} bei 21°C , ein beeindruckend hoher Wert für eine $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_{14}$ -Verbindung. Die Kristallstruktur von **4** zeigt viele intermolekulare Wechselwirkungen um jedes Molekül herum, deren Abstände kürzer sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien;^[13] 21 solcher Wechselwirkungen bestehen zwischen Sauerstoffatomen der Nitrogruppen und zwölf zwischen einem Nitro-Sauerstoffatom und einem C-, N- oder H-Atom. Die letztgenannten Wechselwirkungen sind elektrostatisch begünstigt und tragen zur Erhöhung der Dichte bei. Das einzelne Wasserstoffatom ist an einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung ($\text{C-H}\cdots\text{O}$ 2.53 \AA , 165.5°) beteiligt, die das Molekül zu einer Kette entlang der *b*-Achse verknüpft. Die intramolekularen Bindungslängen, Winkel und nichtbindenden Wechselwirkungen sind nicht ungewöhnlich und ähneln denen der niedrigeren Homologen;^[7] die durchschnittliche C-C-Cuban-Kantenlänge beträgt 1.561 \AA .

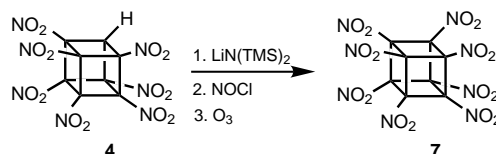
Lösungen von **4** in Methanol werden gelb ($\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$). Wir vermuten, dass dies die Farbe des Anions ist. Zugabe von Trifluoressigsäure entfärbte die Lösung; durch Abdampfen des Lösungsmittels wurde farbloses, unzersetzt Material wiedergewonnen. Wenn CD_3OD eingesetzt wurde, kam es zu einem schnellen Austausch, und es bildete sich Deuterioheptanitrocuban. Durch Zugabe von Iod zur methanolischen Lösung wurde Iodheptanitrocuban **6** erhalten (Schema 2);^[14] dieses bildete sich schneller, wenn wenig NaF als Base zugesetzt wurde. **4** ist eindeutig sauer, was eine sehr starke Delokalisierung der Ladung in seinem Anion widerspiegelt. Heptanitrocuban ist empfindlich gegen Basen. Schon NaF in Methanol katalysierte seine Zersetzung, ebenso Amine wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin. Als ein winziger Tropfen Pyridin auf den trockenen Feststoff gegeben wurde, kam es zu einer heftigen Verpuffung.

Alkalimetallsalze von **4** wurden bei tiefer Temperatur in inerten Lösungsmitteln durch Reaktion mit geeigneten Basen wie $\text{NaN}(\text{TMS})_2$ oder $\text{LiN}(\text{TMS})_2$ hergestellt. Solche Salze zersetzen sich in THF bei -100°C recht schnell, aber in CH_2Cl_2 sind sie bis ca. -50°C relativ stabil. Die Reaktion mit

starken Elektrophilen wie Methyltriflat und Iod lieferte **5** bzw. **6** in guten Ausbeuten (Schema 2).

Trotz der Reaktivität des Heptanitrocubyl-Anions gegenüber diesen Elektrophilen konnten wir keine Anzeichen für die Bildung von Octanitrocuban bei den Reaktionen verschiedener Heptanitrocuban-Salze mit NO_2BF_4 , NO_2PF_6 , Acetylnitrat, Methylnitrat, Isopentylnitrat, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ oder $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{ONO}_2$ erkennen. Tatsächlich sind, obwohl es nicht allgemein bekannt ist, solche „offensichtlich elektrophilen“ Reagentien im Allgemeinen für Nitrierungen von nicht mesomeriestabilisierten Anionen unbrauchbar.^[10] Obwohl N_2O_4 und (zu einem gewissen Grad) NO_2Cl einige Nitrocubyl-Anionen nitrieren,^[7b, 9] lieferten beide kein Octanitrocuban bei der Reaktion mit Salzen von **4**. Wie wir bereits früher spekulierten,^[7b] könnte die Nitrierung mit diesen Reagentien über die Oxidation des Carbanions zum entsprechenden Radikal verlaufen; vielleicht ist das Anion von **4** dazu zu sehr stabilisiert.

Wir berichten hier, dass Zugabe von Nitrosylchlorid (NOCl) im Überschuss zu einer Lösung des Lithiumsalzes von Heptanitrocuban (aus **4** und $\text{LiN}(\text{TMS})_2$ erhalten) in CH_2Cl_2 bei -78°C und anschließende Ozonisierung bei -78°C (bis die Lösung blau wurde) nach Standardaufarbeitung das lange gesuchte Octanitrocuban **7** lieferte (Schema 3), das in 45–55 % Ausbeute im Millimol-Maßstab isoliert wurde. Das Zwischenprodukt vor der Oxidation war instabil; wir vermuten, dass es sich um Heptanitronitrosocuban handelt.^[15]



Schema 3. „Nitrierung“ von Heptanitrocuban **4** und Synthese von Octanitrocuban **7**.

Octanitrocuban **7** ist ein stabiler, farbloser Feststoff,^[16] der in Hexan etwas und in polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Lösungsmittelfreie Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Trifluoressigsäure, aus einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure sowie aus sorgfältig getrocknetem Cyclohexan erhalten. (Aus vielen anderen Lösungsmitteln bildeten sich trotz größter Sorgfalt, „wasserfreie Bedingungen“ einzuhalten, nur Kristalle eines Monohydrats.) Von den meisten Einkristallen, die bisher in verschiedenen Kristallisationsversuchen gezüchtet werden konnten, wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Bisher wurde nur eine Form der nichthydratisierten Verbindung beobachtet. Wie bei **4** sind die intramolekularen Bindungslängen, -winkel und nichtbindenden Wechselwirkungen in **7** nicht ungewöhnlich; die durchschnittliche C-C-Cuban-Kantenlänge beträgt 1.562 \AA . Das Molekül weist nahezu D_4 -Symmetrie auf, obwohl die Kristallsymmetrie dies nicht erfordert. Im Gegensatz zur bemerkenswert dichten Molekülpackung in den Heptanitrocubankristallen enthält die Anordnung im vorliegenden Octanitrocubankristall keine Nitrogruppe, die sich zwischen diejenigen eines anderen Moleküls geschoben hat. Aus diesem Grund befindet sich

kein Sauerstoffatom in der Nähe der elektronenarmen Kohlenstoffatome der Cubanoberfläche. Die 14 O...O-Wechselwirkungen zwischen Molekülen sind alle elektrostatisch abstoßend. Dies korreliert mit der Dichte (1.979 g cm^{-3}), die, obwohl sie groß ist, am unteren Ende des Bereiches der ursprünglichen Vorhersagen liegt.^[3] Wenn man jedoch die verfügbaren Kristallstrukturdaten von Polynitrocubanen berücksichtigt, sagen die jüngsten und umfangreichsten Rechnungen^[17] noch immer eine Dichte von $2.135^{[17a]}$ oder 2.123 g cm^{-3} ^[17b] für die stabilste Modifikation von Octanitrocuban voraus, was auf die Existenz einer viel dichteren Kristallform als die hier beschriebene hindeutet. Da angenommen wird, dass der Detonationsdruck an der Front der Druckwelle proportional zum Quadrat der Dichte eines Sprengstoffes ist,^[2] suchen wir natürlich nach dieser dichteren Form von **7**.

Falls die Nitrogruppen von **7** im Rahmen der NMR-Zeitskala frei drehbar sind, wären die Kohlenstoffatome magnetisch äquivalent, und es sollte nur ein Singulett im ^{13}C -NMR-Spektrum erwartet werden. Gemäß Rechnungen, die auf beobachteten chemischen Verschiebungen (in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) bei weniger hoch nitrierten Cubanen basieren,^[7b] müsste dieses bei ungefähr $\delta = 88.2$ liegen. Tatsächlich liegt das beobachtete ^{13}C -Signal ($\delta = 87.8$) nahe bei diesem Wert, ist

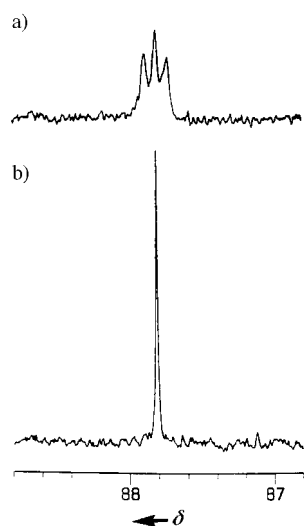


Abbildung 1. a) ^{14}N -gekoppeltes und b) ^{14}N -entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Octanitrocuban **7**.

aber zu einem Triplett aufgespalten (Abbildung 1 a). Dieses entsteht durch Kopplung ($J = 8.8 \text{ Hz}$) des ^{13}C -Kerns mit dem daran gebundenen ^{14}N -Kern ($I = 1$) der Nitrogruppe; bei der Entkopplung vereinfachte sich das Signal zu einem Singulett (Abbildung 1 b). (Es wurde eine speziell konstruierte Sonde zur Messung von ^{13}C -Signalen unter ^{14}N -Entkopplung verwendet.) ^{13}C - ^{14}N -Kopplung wird selten beobachtet,^[18] da die Quadrupolrelaxation von ^{14}N zu tragen kommt. Eine Kopplung wurde jedoch in Verbindungen beobachtet, die bezüglich des Stickstoffatoms symmetrisch sind

(z. B. quartäre Ammoniumsalze) und in denen der elektrische Feldgradient daher nahe Null ist. Coburn et al.^[19] haben gezeigt, dass dies genauso zutrifft, wenn die Gruppe R von RNO_2 stark elektronegativer ist, da dies zu einer symmetrischen Ladungsverteilung um den Stickstoffkern führt. Im Fall von Octanitrocuban ist R die stark elektronenziehende Heptanitrocubyl-Gruppe.

Eingegangen am 29. Juni 1999 [Z13651]

[1] a) Die Idee stammt von E. E. Gilbert und J. Alster; b) J. Alster, O. Sandus, R. Gentner, N. Slagg, J. P. Ritchie, M. J. S. Dewar, *Calculation of Molecular Properties for Polynitrohedrane Molecules*, Working Group Meeting on High-Energy Compounds, Hilton Head, SC, 1981.

- [2] M. J. Kamlet, S. J. Jacobs, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 23–35. Siehe auch: L. T. Eremenko, D. A. Nesterenko, *Chem. Phys. Reports* **1997**, *16*, 1675–1683; A. M. Astakhov, R. S. Stepanov, A. Yu. Babushkin, *Combust. Explos. Shock Waves (Engl. Transl.)* **1998**, *34*, 85–87.
- [3] Verschiedene Methoden wurden angewandt: a) A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, **1973**; b) A. Immirzi, B. Perini, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, *33*, 216–218; c) H. H. Cady, *Estimation of the Density of Organic Explosives from Their Structural Formulas*, Report LA-7760-MS, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, **1979**; d) D. A. Cichra, J. R. Holden, C. Dickinson, *Estimation of „Normal“ Densities of Organic Explosives from Empirical Atomic Volumes*, Report NSWC-TR-79-273, Naval Surface Warfare Center (White Oak), Silver Spring, MD, **1980**; e) J. R. Stine, *Prediction of Crystal Densities of Organic Explosives by Group Additivity*, Report LA-8920, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, **1981**; f) J. Alster, S. Iyer, O. Sandus in *Chemistry and Physics of Energetic Materials* (Hrsg.: S. N. Bulusu), Kluwer, Dordrecht, **1990**, Kap. 28; g) J. R. Holden, Z. Du, H. L. Ammon, *J. Comput. Chem.* **1993**, *13*, 422–437; h) K. Jayasuriya, *Computational Investigation of New Potential Explosive and Propellant Molecules*, Fourteenth Annual Working Group Institute on High-Energy Density Materials, Kiamesha Lake, NY, **1995**, S. 2943–2963; i) J. S. Murray, T. Brinck, P. Politzer, *Chem. Phys.* **1996**, *204*, 289–299.
- [4] Verschiedene Methoden wurden angewandt: a) L. C. Allen, *Estimates for the Thermodynamic Stability of Cubane and its Nitro Derivatives*, Eighth Annual Working Group Institute on High-Energy Density Materials, Kiamesha Lake, NY, **1989**, S. 44–63; b) S. Bourasseau, *J. Energ. Mater.* **1990**, *8*, 378–391; c) P. Politzer, J. S. Murray, M. E. Grice in *Decomposition, Combustion, and Detonation Chemistry of Energetic Materials* (Hrsg.: T. B. Brill, T. P. Russell, W. C. Tao, R. B. Wardle), Materials Research Society, Pittsburgh, PA, **1996**, *418*, S. 55–66; d) R. J. Spear, I. J. Dagley in *Organic Energetic Compounds* (Hrsg.: P. L. Marinkas), Nova, Commack, NY, **1996**, Kap. 2.
- [5] R. L. Simpson, P. A. Urtiew, D. L. Ornellas, G. L. Moody, K. J. Scribner, D. M. Hoffman, *Propellants Explos. Pyrotech.* **1997**, *22*, 249–255.
- [6] a) Übersichtsartikel: P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1447–1462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421–1436, zit. Lit.; b) P. E. Eaton, K. Pramod, T. Emrick, R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4111–4123.
- [7] a) P. E. Eaton, Y. Xiong, R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10195–10202; b) K. A. Lukin, J. Li, P. E. Eaton, N. Kanomata, J. Hain, E. Punzalan, R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9591–9602.
- [8] a) A. Bashir-Hashemi, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 585–586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 612–613; b) A. Bashir-Hashemi, J. Li, N. Gelber, H. Ammon, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 698–702.
- [9] K. A. Lukin, J. Li, R. Gilardi, P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 938–940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 864–866.
- [10] K. Tani, K. Lukin, P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1476–1477.
- [11] a) **4**: ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7.11$; ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 89.3$ (3 C), 86.3 (1 C) 83.9 (3 C), 62.7 (1 C, CH); berechnet:^[7b] $\delta = 90.1$, 87.5, 83.3, 62.2; b) Kristallstrukturdaten von **4** ($\text{C}_8\text{HN}_7\text{O}_{14}$):^[20] $M_r = 419.16$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn*; $a = 23.5942(13)$, $b = 8.1735(7)$, $c = 14.2642(5) \text{ \AA}$, $V = 2750.8(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.028 \text{ mg mm}^{-3}$ (Mittelwert aus 2.024 und 2.032 mg mm^{-3} für zwei verschiedene Kristalle); 2243 Reflexe gemessen bis $2\theta_{\text{max}} = 115^\circ$; $R = 0.0471$, $wR2 = 0.1141$ für alle 1881 unabhängigen Reflexe.
- [12] a) **5**: ^1H -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 2.36$; ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 87.0$ (3 C), 84.9 (1 C), 84.6 (3 C), 74.4 (1 C), 7.15 (CH_3); b) Kristallstrukturdaten von **5** ($\text{C}_9\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_{14}$):^[20] $M_r = 433.18$, monoklin, Raumgruppe *P2(1)/m*; $a = 7.8254(4)$, $b = 11.2796(5)$, $c = 9.3736(4) \text{ \AA}$, $\beta = 107.153(5)^\circ$, $V = 790.58(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.820 \text{ mg mm}^{-3}$; 2345 Reflexe gemessen bis $2\theta_{\text{max}} = 113.5^\circ$; $R = 0.0579$, $wR2 = 0.1339$ für alle 1115 unabhängigen Reflexe.
- [13] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384–7391.
- [14] a) **6**: ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 88.3$ (3 C), 85.9 (1 C), 82.9 (3 C), 36.7 (C-I); b) Kristallstrukturdaten von **6** ($\text{C}_8\text{IN}_7\text{O}_{14}$):^[20] $M_r = 545.05$,

- monoklin, Raumgruppe $C2/c$; $a = 13.0713(7)$, $b = 8.7215(4)$, $c = 13.8894(12)$ Å, $\beta = 95.386(7)^\circ$, $V = 1576.4(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.297$ mgmm⁻³; 1175 Reflexe gemessen bis $2\theta_{\text{max.}} = 115^\circ$; $R = 0.0412$, $wR2 = 0.1077$ für alle 1079 unabhängigen Reflexe.
- [15] Siehe a) W. Hanefeld, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1990, Band 16/2 a, S. 950–979; b) J. M. Kauffman, J. Green, M. S. Cohen, M. M. Fein, E. L. Cottrill, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4210–4211; c) E. Müller, H. Metzger, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 396–406.
- [16] a) Kristallstrukturdaten von **7** (C₈N₈O₁₆):^[20] $M_r = 464.16$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$; $a = 12.7852(8)$, $b = 8.8395(3)$, $c = 13.9239(8)$ Å, $\beta = 98.031(6)^\circ$, $V = 1558.17(14)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.979$ mgmm⁻³; 2241 Reflexe gemessen bis $2\theta_{\text{max.}} = 116^\circ$; $R = 0.0389$, $wR2 = 0.0962$ für alle 1076 unabhängigen Reflexe.
- [17] a) H. Ammon, persönliche Mitteilung, siehe Lit. [3g]; b) unter Verwendung von: W. R. Busing, *WMIN – A Computer Program to Model Molecules and Crystals in Terms of Potential Energy Functions*, Report ORNL-5747, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, **1981**; c) unter Verwendung von: D. J. Willock, S. L. Price, M. Leslie, C. R. A. Catlow, *J. Comput. Chem.* **1995**, 16, 628–647.
- [18] J. M. Lehn, J. P. Kintzinger in *Nitrogen NMR* (Hrsg.: M. Witanowski, G. A. Webb), Plenum, London, **1973**, S. 79–161.
- [19] M. D. Coburn, C. B. Storm, D. W. Moore, T. G. Archibald, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, 28, 16–20.
- [20] Röntgenintensitätsdaten von **4–7** wurden auf einem Bruker-Diffraktometer mit CuK α -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å) bei $T = 293$ K gemessen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm XS gelöst und mit dem Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Programm XL aus SHELXTL verfeinert. (G. Sheldrick, SHELXTL96, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467). Das Programm XL minimiert Unterschiede in F^2 und verwendet alle Daten; d. h., schwache Reflexe werden nicht als „unbeobachtet“ eingestuft, sondern sind in den angegebenen R -Werten enthalten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication nos.“ CCDC-127760 (**4**), -127761 (**5**), -127762 (**6**) und -127763 (**7**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).