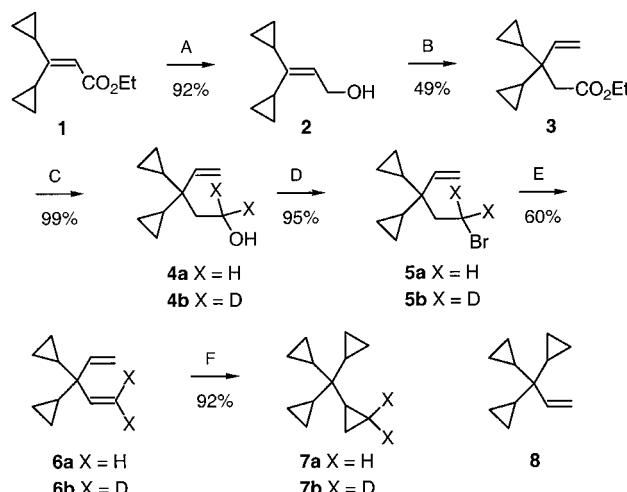


Tetracyclopropylmethan: ein einzigartiger Kohlenwasserstoff mit S_4 -Symmetrie^{**}

Sergei I. Kozhushkov, Rafael R. Kostikov, Alexander P. Molchanov, Roland Boese, Jordi Benet-Buchholz, Peter R. Schreiner, Christopher Rinderspacher, Ion Ghiviriga und Armin de Meijere*

Professor Marit Trätteberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Die statische und dynamische Stereochemie von Organoelementverbindungen mit der jeweiligen Maximalzahl geminaler Cyclopropylgruppen, Cpr_nX ($\text{Cpr} = \text{Cyclopropyl}$), hat eine merkliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[1–4] Trotzdem ist die entsprechende Kohlenstoffverbindung, Tetracyclopropylmethan **7a**, bisher unbekannt geblieben. Weder die beiden allgemein benutzten Zugänge zu pericyclopropanierten Elementverbindungen,^[5] noch die Methode zur Herstellung von Tricyclopropylamin^[4] können als Zugang zu **7a** benutzt werden. Ein Versuch zur direkten geminalen Biscyclopropylierung von Dicyclopropyldiethenylmethan **6a**^[8] herzustellen und Ethyl-3,3-dicyclopropylacrylat **1**^[9] als Ausgangsverbindung zu verwenden (Schema 1).^[10] Dazu wurde der Allylalkohol **2**, erhalten durch Reduktion von **1**, durch eine Reaktionssequenz aus Orthoester-Claisen-Umlagerung,^[11]



Schema 1. Synthese von Tetracyclopropylmethan **7**. A) AlH_3 , THF, 0°C, 3 h; B) $\text{MeC}(\text{OEt})_3$, PhOH, 150°C, 7 h; C) LiAlH_4 oder LiAlD_4 , Et_2O , 34°C, 1 h; D) $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{Br}_2$, CH_2Cl_2 , -15–20°C, 6 h; E) *t*BuOK, DMSO, 20°C, 6 h; F) CH_2N_2 (10 Äquiv.), inverse Addition von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$,^[14] -20–25°C, sechsmal wiederholt.

Reduktion des erhaltenen Esters **3** mit LiAlH₄ zum Alkohol **4**, Umwandlung zum Bromid **5** und Dehydrobromierung mit Kalium-*tert*-butylat in DMSO in Dicyclopropyldiethenylmethan **6a** überführt (Schema 1).

Als problematisch erwies sich hierbei die Cyclopropanierung von **6a**. Im Unterschied zu den erfolgreichen Cyclopropanierungen der Tricyclopropylenylelement-Verbindungen Cpr_3VinX ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)^[5b] trat mit **6a** unter klassischen Simmons-Smith-Bedingungen^[12a] keine Reaktion ein, und mit $\text{Me}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$ (6 Äquiv.) oder $\text{ZnEt}_2/\text{CH}_2\text{I}_2$ (12 Äquiv.)^[12b] wurde lediglich Tricyclopropylenylmethan in bestenfalls 9 bzw. 30% Ausbeute erhalten. Die $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -katalysierte Cyclopropanierung von **6a** mit Diazomethan^[13] gab nur 13% **8**. Die Reaktivität der Doppelbindungen in **6a** ist offenbar durch die sterische Überfrachtung am quartären Kohlenstoffatom stark vermindert. Doch konnte die Ausbeute durch Zugabe des $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Katalysators in einer Portion zu einer Lösung von **6a** in einer 1.9 M Diazomethanlösung in Diethylether verbessert werden.^[14] Durch sechsfache Wiederholung dieser Prozedur wurde Tetracyclopropylmethan **7a** aus **6a** in 92% Ausbeute erhalten. Nach nur drei Wiederholungen wurde Tricyclopropylenylmethan **8** in 80% Ausbeute zusammen mit **6a** und **7a** (jeweils 10%) isoliert. Tricyclopropylyl(2,2-dideuteroicyclopropyl)methan **7b** wurde auf die gleiche Weise aus **6b** hergestellt, welches aus **3** durch Reduktion mit LiAlD_4 und weitere Transformationen des resultierenden Alkohols **4b** entsprechend den für **4a** ausgearbeiteten Versuchsbedingungen erhalten wurde (Schema 1).^[15]

Allein durch Betrachtung von Molekülmodellen kann vorhergesagt werden, dass drei der vier Cyclopropylgruppen in **7a** nicht die gleiche Orientierung haben können wie die drei in Tricyclopropylmethan,^[16] welches im Kristall die gleiche C_{3v} -symmetrische Konformation einnimmt (Abbildung 1)^[17] wie Tricyclopropylamin.^[4a,b] Nach B3LYP/6-31 + G**-Rechnungen^[18] beeinträchtigt die vierte Cyclopropylgruppe in **7a** die Orientierung der drei anderen in der Weise, dass sich eine S_4 -Gesamtsymmetrie einstellt (Tabelle 1). Die

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. S. I. Kozhushkov, Prof. Dr. P. R. Schreiner,^[+] Dipl.-Chem. C. Rinderspacher^[+] Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland) Fax: (+49) 551-399475 E-mail: Armin.deMeijere@chemie.uni-goettingen.de Prof. Dr. R. Boese, Dr. J. Benet-Buchholz Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen Universitätstraße 3–5, 45117 Essen (Deutschland) Prof. Dr. R. R. Kostikov, Dr. A. P. Molchanov St.-Petersburg State University, Chemical Department Universitetskii Prospekt 2, Staryi Peterhof, 198904, St.-Petersburg (Russland) Dr. I. Ghiviriga Department of Chemistry, University of Florida P. O. Box 117200, Gainesville, FL 32611-7200 (USA)

[+] Gegenwärtige Adresse:
Department of Chemistry
The University of Georgia, Athens, GA 30602-2556 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. R.R.K. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein Forschungsstipendium und A.P.M. der Europäischen Union für eine Forschungsbeihilfe im Rahmen des INTAS-Programms. Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. P. von R. Schleyer und Dr. H. Jiao, Computer-Chemie-Zentrum des Instituts für Organische Chemie, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, für einige erste Rechnungen am Tricyclopropylmethan und Tetracyclopropylmethan (**7a**) sowie ihr fortdauerndes Interesse an diesen Untersuchungen sowie Herrn Dr. B. Knieriem, Universität Göttingen, für die sorgfältige Durchsicht des endgültigen Manuskripts.

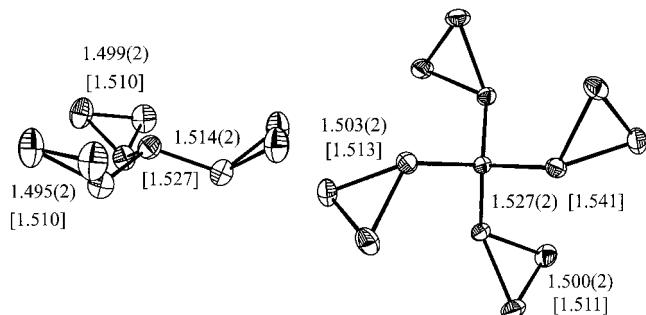


Abbildung 1. Strukturen von Tricyclopropylmethan (links) und Tetracyclopropylmethan **7a** (rechts) im Kristall.^[17] Die Bindungslängen [\AA] sind Mittelwerte für jeweils angenommene C_{3v} - bzw. S_4 -Symmetrie; berechnete Werte (B3LYP/6-31 + G**) in eckigen Klammern.

Tabelle 1. Berechnete Energien [kcal mol^{-1}] für Tetracyclopropylmethan und Tetraisopropylmethan in verschiedenen Konformationen sowie für deren Rotationsübergangsstrukturen (TS). Die Energien sind jeweils relativ zu den Geometrien niedrigster Energie für die Moleküle **7a** und **9a** angegeben. N_{Imag} = Zahl der imaginären Frequenzen; ZPVE = Nullpunkt-Schwingungsenergie.

Molekül	Symmetrie	N_{Imag}	E	ZPVE	H_0	G_{298}
7a	S_4	0	0.0	186.8	0.0	0.0
7a	D_{2d}	3	29.5	186.8	20.7	32.2
7a (TS)	C_1	1	7.6	186.7	7.0	8.2
9a	D_{2d}	0	0.0	243.4	0.0	0.0
9a	S_4	0	0.5	242.8	0.8	1.2
9a (TS)	C_1	1	4.1	243.5	3.6	4.9

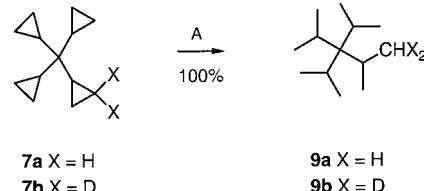
Röntgenstrukturanalyse^[17] belegt für das Molekül **7a** im Kristall ebenfalls nahezu S_4 -Symmetrie (Abbildung 1). Tetra-cyclopropylsilan Cpr_4Si , -german Cpr_4Ge und -stannan Cpr_4Sn sind hingegen sämtlich D_{2d} -symmetrisch.^[3]

Demgegenüber weist Tetravinylmethan in der Gasphase^[19a] und auch im Kristall^[19b] keine Symmetrie auf (C_1). Die Tetravinyl-Derivate von Si und Ge sind ebenfalls symmetrieklässig, genau wie die entsprechenden Sn- und Pb-Derivate, die sich nur in ihren Konformationen unterscheiden.^[19b] Der nächste Verwandte von **7a**, Hexacyclopropylethan, liegt im Kristall^[20a] und nach MM2-^[20a] sowie MM3-Rechnungen^[20b] zufolge auch in der Gasphase S_6 -symmetrisch vor. Als Folge der Abstoßung zwischen den Cyclopropylgruppen ist in diesem Molekül die zentrale C-C-Bindung (1.636 Å) beträchtlich länger als eine normale C-C- σ -Bindung.^[20a]

Im Einklang mit den rechnerischen Ergebnissen, dass die Anfügung einer vierten Cyclopropylgruppe an das zentrale Kohlenstoffatom in Tricyclopropylmethan die Gesamtspannungsenergie nicht signifikant erhöht, ist die C-CH-Bindung in **7a** (1.527(2) Å) nur geringfügig länger als die in Tricyclopropylmethan (1.514(2) Å), und die CH-CH₂- und CH₂-CH₂-Bindungslängen in den dreigliedrigen Ringen sind mit 1.503(2) und 1.500(2) Å praktisch gleich und auch identisch mit derjenigen von unsubstituiertem Cyclopropan (1.499(1) Å).^[21] Doch ist die berechnete (B3LYP/6-31 + G**) Rotationsbarriere der Cyclopropylgruppen in **7a** von 8.2 kcal mol⁻¹ (298 K) höher als die für die Rotation um die zentrale Bindung in Hexacyclopropylethan (6.4 kcal mol⁻¹),^[20a] ähnelt aber der Barriere für die Rotation der Cyclopropylgruppen im Tricyclopropylmethylkation (8–

10 kcal mol⁻¹).^[22] Jedoch zeigten die ¹H-, ²H- und ¹³C-NMR-Spektren weder von **7a** noch von seinem Dideuterio-Derivat **7b** selbst bei –130 °C in einer CD₂Cl₂/CHCl₂F-Mischung irgendein Zeichen von Nichtäquivalenz der Positionen. Eine geringfügige Änderung wurde in den ¹³C-NMR-Spektren bei Temperaturerniedrigung beobachtet, doch geht dies auf die Tatsache zurück, dass das deuterierte Kohlenstoffatom mit einem Signal bei 0.91 ppm in **7b** seine Kopplung mit Deuterium verliert und das Signal wegen der effizienteren Quadrupolrelaxation der Deuteriumkerne bei tieferer Temperatur intensiver wird.

Da Cyclopropanederivate unter geeigneten Bedingungen ringöffnend katalytisch hydriert werden können^[23] und die Öffnung von donorsubstituierten Ringen überlicherweise selektiv an der niedrigstsubstituierten Bindung erfolgt, bot sich Tetracyclopropylmethan **7a** als mögliche Vorstufe für das bislang unbekannte Tetraisopropylmethan **9a** an. Tatsächlich verlief die Hydrogenolyse der Kohlenwasserstoffe **7a**, **b** über PtO₂ in Essigsäure glatt mit vollständig selektiver Öffnung aller vier distalen Bindungen und gab die beträchtlich sterisch gehinderten^[24] Tetraisopropylmethane **9a**, **b** in quantitativen Ausbeuten (Schema 2).



Schema 2. Katalytische Hydrierung von **7a**, **b** zu den Tetraisopropylmethanen **9a**, **b**. A) H₂, AcOH, PtO₂, 20 °C, 4.5 h.

Die Röntgenstrukturanalyse von **9a** (Abbildung 2) zeigt, dass das Molekül im Kristall D_{2d} -Symmetrie hat, wobei die Methylgruppen in Bezug auf eine gedachte Linie zwischen den CH-Fragmenten korrespondierender Isopropylgruppen paarweise auf Deckung stehen. Diese Anordnung entspricht der jeweils energieärmsten Konformation in jeder Unterheit und stimmt genau überein mit Ergebnissen von B3LYP/6-31 + G**-Rechnungen. Allerdings unterscheidet sich die entsprechende Struktur mit S_4 -Symmetrie energetisch

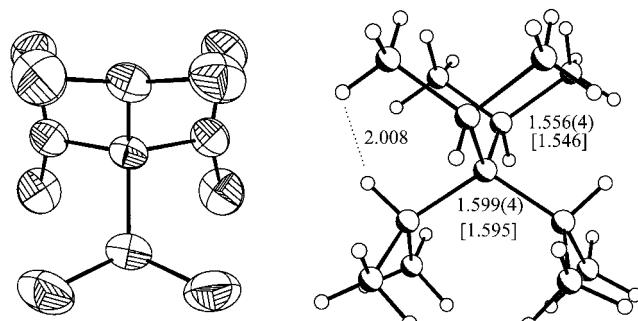


Abbildung 2. Struktur von Tetraisopropylmethan **9a** im Kristall (links; Röntgenstrukturanalyse)^[17] und in der Gasphase (rechts; B3LYP/6-31 + G**-Rechnungen; berechnete Bindungslängen in eckigen Klammern). Die experimentellen Bindungslängen [\AA] sind Durchschnittswerte unter der Annahme von D_{2d} -Symmetrie.

und geometrisch nur geringfügig von der D_{2d} -Struktur (Tabelle 1). Die Einfachbindungen am zentralen Kohlenstoffatom in **9a** sind mit 1.599(4) Å (berechnet: 1.595 Å; Abbildung 2) aufgrund der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Isopropylgruppen signifikant verlängert. Die kürzesten Abstände zwischen nichtgebundenen H-Atomen in **9a** liegen zwischen den tertiären Methinwasserstoffatomen und einem Wasserstoffatom an einer jeweils γ -ständigen Methylgruppe vor (2.008 Å; berechnet: 1.995 Å); diese Wechselwirkungen sind damit eindeutig abstoßend. Demnach ist die Anordnung der vier Isopropylgruppen in **9a** ein Kompromiss zwischen den abstoßenden H···H-Wechselwirkungen und den günstigsten Lokalkonformationen. Die kürzesten H···H-Abstände in **7a** sind 2.135 Å lang (berechnet: 2.193 Å), d.h. die Wechselwirkung ist nicht so stark abstoßend wie in **9a**. Dies passt zu der allgemein akzeptierten Vorstellung, dass eine Isopropylgruppe sterisch beträchtlich anspruchsvoller ist als ein Cyclopropylsubstituent.^[27]

Eingegangen am 18. Juli 2000 [Z15473]

- [1] Cpr₃Al: a) J. W. Moore, D. A. Sanders, P. A. Scherr, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1035–1037; b) R. D. Thomas, J. P. Oliver, *Organometallics* **1982**, *1*, 571–579.
- [2] Cpr₃Ga: K. Margiolis, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 147–151.
- [3] Cpr₄Si, Cpr₄Ge, Cpr₄Sn: B. Busch, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 237–242.
- [4] Cpr₃N: a) A. de Meijere, V. Chaplinski, H. Winsel, M. A. Kuznetsov, P. Rademacher, R. Boese, T. Haumann, M. Traetteberg, P. v. R. Schleyer, T. Zywietsz, H. Jiao, P. Merstetter, F. Gerson, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2582–2585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2430–2433; b) A. de Meijere, V. Chaplinski, F. Gerson, P. Merstetter, E. Haselbach, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6951–6959; c) M. L. Gillaspay, B. A. Lefker, W. A. Hada, D. J. Hoover, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7399–7402.
- [5] Zur Herstellung von Oligocyclopropylderivaten Cpr_nX siehe: a) Cpr₃Al: D. A. Sanders, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5910–5912; b) Cpr₃B: A. H. Covley, T. A. Furtsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 39–43; c) Cpr₃Ga: Lit. [2]; d) Cpr₄Ge: P. A. Scherr, J. P. Oliver, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *31*, 109–117; e) Cpr₃P: A. H. Cowley, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2915–2919; f) Cpr₄Pb: E. C. Juenge, R. D. Houser, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2040–2042; g) Cpr₄Si: H. Schmidbaur, A. Schier, *Synthesis* **1983**, 372–373; Z. Teng, C. Boss, R. Keese, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12979–12990; h) Cpr₄Sn: D. Seyfert, H. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 913–916.
- [6] [Cpr₂TiCl₂] wurde *in situ* aus TiCl₄ und Cpr₂Zn gebildet: T. Shibata, H. Tabira, K. Soai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 177–178.
- [7] M. T. Reetz, J. Westermann, S.-H. Kyung, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1050–1057.
- [8] Das bekannte Tetraethenylmethan ist keine geeignete Ausgangsverbindung, da es relativ instabil ist und nur in niedriger Ausbeute auf einem vielstufigen Weg synthetisiert werden kann: a) R. Gleiter, R. Haider, P. Bischof, H.-J. Lindner, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3736–3744; b) J. G. Berger, E. L. Stogryn, A. A. Zimmerman, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 950–951.
- [9] a) M. J. Jorgenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6432–6443; b) B. Portevin, A. Benoit, G. Rémond, Y. Hervé, M. Vincent, J. Lepagnol, G. De Nanteuil, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 2379–2391.
- [10] Diese Strategie folgt der kürzlich beschriebenen Herstellung von 2,2-Diethenyladamantan: L. Giraud, V. Huber, T. Jenny, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11899–11906.
- [11] W. S. Johnson, L. Werthemann, W. R. Bartlett, T. J. Brocksom, T.-t. Li, D. J. Faulkner, M. R. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 741–743.
- [12] a) H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256–4264. Übersicht: b) L. R. Subramanian, K.-P. Zeller, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. E 17a, **1997**, S. 256–308.

- [13] a) R. Paulissen, A. J. Hubert, P. Teyssie, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1465–1466; b) J. Kottwitz, H. Vorbrüggen, *Synthesis* **1975**, 636–637. Übersicht: c) Yu. V. Tomilov, V. A. Dokichev, U. M. Dzhemilev, O. M. Nefedov, *Usp. Khim.* **1993**, *62*, 847–886; *Russ. Chem. Rev.* **1993**, *62*, 799–838.
- [14] **Vorsicht:** Diese Cyclopropanierung verläuft sehr heftig. In einem typischen Experiment wurde eine Lösung von Pd(OAc)₂ (200 mg) in CH₂Cl₂ (1 mL) in einer Portion zu einer auf –20°C vorgekühlten Lösung von **6** (2.5 g) in 1.9 M Diazomethanolösung in Diethylether (100 mL) in einem 1-L-Rundkolben gegeben. Eine Vergrößerung des Ansatzes ist nicht zu empfehlen.
- [15] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch (¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS), elementaranalytisch und zum Teil auch kristallstrukturanalytisch charakterisiert. **7a**: farblose Flüssigkeit, Schmp. ca. –15°C; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.15–0.23 (m, 8H, ½ von 8CH₂), 0.36–0.46 (m, 12H, ½ von 8CH₂ und 4CH); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = –0.72 (8CH₂), 15.61 (4CH), 32.65 (C). **7b**: farblose Flüssigkeit, Schmp. ca. –20°C; ¹H-NMR: δ = 0.12–0.22 (m, 7H, ½ von 7CH₂), 0.33–0.50 (m, 11H, ½ von 7CH₂ und 4CH); ²H-NMR (CD₂Cl₂/CHCl₂F): δ = 0.09 (s), 0.35 (s); ¹³C-NMR: δ = –1.35 (p, *J* = 24.3 Hz, CD₂), –0.94 (CH₂), –0.72 (6CH₂), 15.41 (CH), 15.64 (3CH), 32.65 (C). **6a**: farblose Flüssigkeit, Sdp. 58–60°C (12 mbar); ¹H-NMR: δ = 0.27–0.37 (m, 8H, 4CH₂), 0.78–0.87 (m, 2H, 2CH), 5.09 (dd, *J* = 10.8, 1.9 Hz, 2H, =CH₂), 5.18 (dd, *J* = 17.8, 1.9 Hz, 2H, =CH₂), 5.59 (dd, *J* = 17.8, 10.8 Hz, 2H, =CH₂); ¹³C-NMR: δ = –0.22 (4CH₂), 17.17 (2CH), 44.65 (C), 114.81 (2CH₂), 141.36 (2CH). **6b**: farblose Flüssigkeit, Sdp. 65–67°C (15 mbar); ¹H-NMR: δ = 0.27–0.37 (m, 8H, 4CH₂), 0.78–0.85 (m, 2H, 2CH), 5.09 (dd, *J* = 10.5, 2.0 Hz, 1H, =CH₂), 5.18 (dd, *J* = 17.5, 2.0 Hz, 1H, =CH₂), 5.57 (brs, 1H, =CH), 5.59 (dd, *J* = 17.5, 10.5 Hz, 1H, =CH); ¹³C-NMR: δ = –0.22 (4CH₂), 17.19 (2CH), 44.59 (C), 114.27 (quint., *J* = 23.9 Hz, CD₂), 114.78 (CH₂), 141.10 (CH), 141.33 (CH). **8**: farblose Flüssigkeit; ¹H-NMR: δ = 0.25–0.36 (m, 12H, 6CH₂), 0.54–0.60 (m, 3H, 3CH), 5.04 (dd, *J* = 10.5, 2.5 Hz, 1H, =CH₂), 5.29 (dd, *J* = 17.5, 2.5 Hz, 1H, =CH₂), 5.47 (dd, *J* = 17.5, 10.5 Hz, 1H, =CH); ¹³C-NMR: δ = –0.41 (6CH₂), 16.32 (3CH), 38.89 (C), 114.66 (CH₂), 141.50 (CH). **9a**: farbloser Feststoff, Schmp. 74–76°C; ¹H-NMR: δ = 1.04 (d, *J* = 7.2 Hz, 24H, 8CH₃), 2.23 (sept., *J* = 7.2 Hz, 4H, 4CH); ¹³C-NMR: δ = 20.87 (8CH₃), 31.94 (4CH), 45.58 (C). **9b**: farboser Feststoff, Schmp. 58–60°C; ¹H-NMR: δ = 1.05 (d, *J* = 7.2 Hz, 21H, 7CH₃), 1.08 (m, 1H, CD₂H), 2.18–2.30 (m, 1H, CH), 2.24 (sept., *J* = 7.2 Hz, 3H, 3CH); ²H-NMR (CD₂Cl₂/CHCl₂F): δ = 1.04 (dd, *J* = 1.2, 2.0 Hz); ¹³C-NMR: δ = 20.31 (quint., *J* = 19.0 Hz, CD₂H), 20.89 (7CH₃), 31.81 (CH), 31.96 (3CH), 45.59 (C).
- [16] Herstellung von Tricyclopropylmethan: F. A. Carey, H. T. Tremper, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2967–2972.
- [17] a) Kristalle von Tetracyclopropylmethan **7a** und Tricyclopropylmethan wurden *in situ* mit einem optischen Heiz- und Kristallisiergerät durch ein Miniatur-Zonenschmelzverfahren mit fokussiertem IR-Laserlicht entsprechend Lit. [17b] gezüchtet. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-145938 (Tricyclopropylmethan), -145936 (**7a**) und -145937 (**9a**) 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). b) R. Boese, M. Nussbaumer in *Organic Crystal Chemistry* (Hrsg.: D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1994**, S. 20–37.
- [18] Alle Rechnungen wurden mit dem Gaussian-98-Programm durchgeführt (Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**). Geometrien wurden vollständig optimiert auf dem Dichtefunktional-Niveau unter Anwendung des Drei-Parameter-B3LYP-Dichtefunktionalen (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789) mit einem 6-31+G(d,p)-Basissatz. Um die Natur aller stationären Punkte sicherzustellen, wurden harmonische Schwingungsfrequenzen berechnet ($N_{\text{Imag}} = 0$ für Minima, 1 für Übergangsstrukturen). Nullpunkt-Schwingungsenergien (ZPVE; unskaliert) sowie thermische Korrekturen für Enthalpien und Freie Energien wurden benutzt, um die Energieabschätzungen zu verbessern. Die absoluten Energien und die

- x,y,z*-Koordinaten für alle optimierten Strukturen sind auf Anfrage von den Autoren zu erhalten.
- [19] a) G. Schultz, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **1998**, *445*, 47–53, zit. Lit.; b) R. Boese, J. Benet-Buchholz, N. N. Laxmi Madhavi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] a) W. Bernlöhr, H.-D. Beckhaus, K. Peters, H.-G. von Schnerring, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1013–1025; b) P. Aped, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1–16.
- [21] D. Nijveldt, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 281–299.
- [22] C. U. Pittman, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *22*, 5123–5132.
- [23] Hydrogenolyse von Cyclopropanen: a) R. Willstätter, J. Bruce, *Chem. Ber.* **1907**, *40*, 4456–4459; b) V. A. Slabey, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 475; c) K.-J. Stahl, W. Hertzsch, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1474–1484, zit. Lit.
- [24] Nach der homodesmotischen Reaktionsgleichung **9a** + Neopantan = $2 \times 2,3,3,4$ -Tetramethylpentan und den Standard-Bildungsenthalpien für Neopantan ($-40.1 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[25a] und $2,3,3,4$ -Tetramethylpentan ($-56.35 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[25b] können für **9a** der Wert für $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ von $-72.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ und die Spannungsenergie von $16.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ unter Verwendung des spannungsfreien Modells von Schleyer et al.^[26] abgeschätzt werden. Letztere ist beträchtlich größer als die Spannungsenergien von Triisopropylmethan ($7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) und Dimethylsilylpropylmethan ($8.7 \text{ kcal mol}^{-1}$).
- [25] a) E. S. Domalski, E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 1637–1678; b) D. W. Scott, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 3144–3165.
- [26] P. von R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2377–2386.
- [27] Beispielsweise wurde die Barriere für die Rotation einer Isopropylgruppe in Tetraisopropylethylen zu ca. 17 kcal mol^{-1} bestimmt, während in Tetracyclopropylethylen kein Einfrieren der Rotation bis herunter zu -150°C beobachtet werden konnte: a) Vgl. D. S. Bomse, T. H. Morton, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 781–784; siehe auch: b) M. Bruch, Y. M. Jun, A. E. Luedtke, M. Schneider, J. W. Timberlake, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2969–2973, zit. Lit. Beim Versuch, die Rotationsbarriere in **9a, b** durch Tieftemperatur-NMR-Messungen zu bestimmen, fiel beim Abkühlen einer $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_2\text{F}$ -Lösung (1/1) auf -130°C die Substanz vollständig aus. Vgl. c) J. E. Anderson, K. H. Koon, J. E. Parkin, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 561–567; d) J. E. Anderson, B. P. Bettels, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5353–5364.

Ein Silylsubstituent steuert eine elektrocyclische Reaktion: Stereoselektivität bei der Ringöffnung von 3-Silyl-1-cyclobutenen

Masahiro Murakami,* Yasufumi Miyamoto und Yoshihiko Ito*

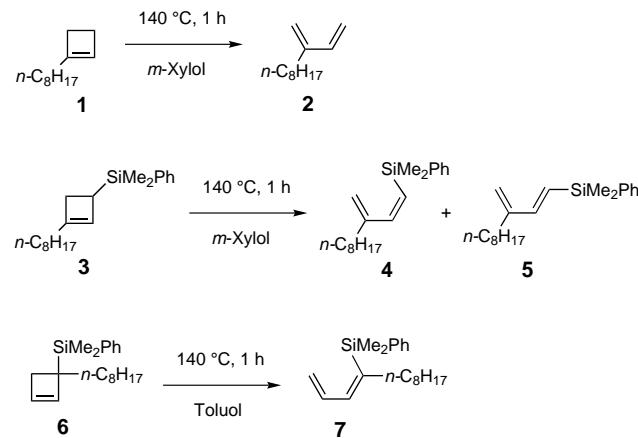
Die thermisch erlaubte konrotatorische Ringöffnung von Cyclobutenen zu 1,3-Butadienen ist sowohl für die organische als auch für die theoretische Chemie von besonderem Interesse. Die Substituenteneffekte auf diese Reaktion wurden in Hinsicht auf die Stereoselektivität, d.h. die Bevorzugung der Drehung nach außen oder innen, eingehend untersucht.^[1] Theoretische Betrachtungen haben gezeigt, dass diese Stereoselektivität nicht von sterischen, sondern viel-

[*] Prof. M. Murakami, Prof. Y. Ito, Y. Miyamoto
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606-8501 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-5668
E-mail: murakami@sbchem.kyoto-u.ac.jp
yoshi@sbchem.kyoto-u.ac.jp

mehr von elektronischen Faktoren kontrolliert wird. Ein Elektronendonator, z.B. eine Hydroxygruppe, als Substituent in der 3-Position begünstigt eine Drehung nach außen. Dagegen würde vermutlich ein Elektronenacceptor in 3-Position zu einer Bevorzugung der Drehung nach innen führen.^[2] Diese Voraussage konnte bisher nur für CHO-, COCl-^[3] und CF_3 -Substituenten^[4] belegt werden, CO_2Et -^[5] und CN-Gruppen^[6] dagegen begünstigen die Drehung nach außen.

Es ist bekannt, dass Silicium in einer Si-C-Bindung seine negative Ladung verringern kann, aber gleichzeitig Elektronendichte eines benachbarten p-Orbitals in sein tief liegendes σ^* -Orbital aufnehmen kann.^[7] Das HOMO des Übergangszustandes der Ringöffnung von Cyclobuten ist im Wesentlichen zwischen den Kohlenstoffatomen C3 und C4 lokalisiert, zwischen denen sich das σ -Orbital, ein guter Elektronendonator, öffnet. Wir nahmen daher an, dass ein Silylsubstituent in 3-Position Elektronendichte des HOMO aufnehmen und auf diese Weise den Übergangszustand stabilisieren kann. Wir beschreiben hier Effekte von Silylsubstituenten auf die thermische konzentrierte Ringöffnung von 1-Cyclobutenen.

Zuerst wurden die Reaktionen von 1-Octyl-1-cyclobuten **1** und den silylsubstituierten Derivaten **3** und **6** untersucht (Schema 1). Wurde eine Lösung von **1** in *m*-Xylol 1 h auf 140°C erhitzt, gingen nur 12% die Ringöffnung zum 1,3-Dien



Schema 1. Ringöffnung von **1**, **3** und **6**.

2 ein. Wenn dagegen eine Mischung von **3** und **6** (58:42)^[8] diesen Bedingungen ausgesetzt wurde, fand eine vollständige Umsetzung zu den 1,3-Dienen **4**, **5** und **7** statt (96 % Gesamtausbeute). Die NMR-Analyse ergab, dass das Mengenverhältnis (**4**+**5**):**7** dem der Edukte **3** und **6** entsprach, was nahe legt, dass die 1,3-Diene **4** und **5** aus **3** und das 1,3-Dien **7** aus **6** auf spezifische Weise gebildet wurden.

Bemerkenswerterweise überwiegt das *cis*-Isomer **4**, welches durch Drehung nach innen entsteht, das durch Drehung nach außen entstandene *trans*-Isomer **5** (**4**:**5** = 83:17). Das Verhältnis von **4** zu **5** blieb während der Reaktion und sogar nach dem Erhitzen über eine längere Zeit konstant, was auf eine kinetische Kontrolle hinweist. Die Begünstigung der nach innen gerichteten Drehung entspricht nicht den Erwartungen, die auf sterischen Faktoren beruhen. Ferner ergab die