

Propellane



Elektronendichte und Bindungsverhältnisse an invertierten Kohlenstoffatomen: eine experimentelle Studie an einem [1.1.1]Propellanderivat**

*Marc Messerschmidt, Stephan Scheins, Lutz Grubert,
Michael Pätz, Günter Szeimies, Carsten Paulmann
und Peter Luger**

Eine hochinteressante Frage hinsichtlich der Chemie kleiner Propellane ist die nach der Natur der zentralen Bindung, welche die beiden „invertierten“ Brückenkopf-Kohlenstoffatome zwischen den drei „Flügeln“ dieser Käfigstruktur verbindet (Abbildung 1). Für eine Reihe von [1.1.1]Propel-

[*] Dr. M. Messerschmidt, Dipl.-Chem. S. Scheins, Prof. Dr. P. Luger
Institut für Chemie/Kristallographie

Freie Universität Berlin
Takustraße 6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-838-53464
E-mail: luger@chemie.fu-berlin.de

Dr. L. Grubert, Dr. M. Pätz, Prof. Dr. G. Szeimies
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)

Dr. C. Paulmann
Mineralogisch-Petrographisches Institut
Universität Hamburg
Grindelallee 48, 20146 Hamburg (Deutschland)

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit (Az. Lu 222/24-1 und Lu 222/24-3).

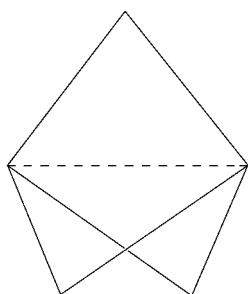


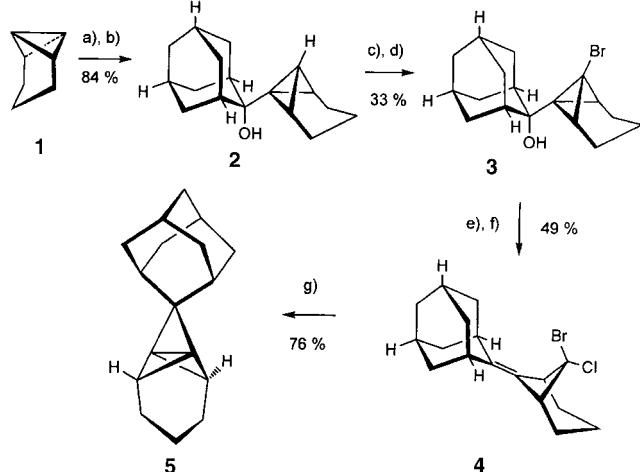
Abbildung 1. Struktur von [1.1.1]Propellan. Die gestrichelte Linie verbindet die invertierten Kohlenstoffatome.

landerivaten haben Röntgenstrukturanalysen Abstände von $1.59(\pm 0.01)$ Å^[1] zwischen diesen Atomen ergeben, was die Länge normaler C-C-Bindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen nur geringfügig übersteigt.

Intensive Untersuchungen auf theoretischer Basis zur Art der Bindung zwischen den invertierten Brückenkopfatomen kamen in der Tendenz zu der Schlussfolgerung, dass eine kovalente Bindung vorliegt, was durch die Existenz eines bindungskritischen Punktes gestützt wird.^[2] Allerdings ist in dieser Region keine Konzentration von Deformationselektronendichte vorhanden,^[3] was von Wiberg et al. „as an artefact of the promolecule density distribution and not as a reflection of the relative properties of the two charge distributions of interest“ (aus Lit. [2]) bezeichnet wurde. Eine experimentelle Untersuchung der Elektronendichte zweier [1.1.1]Propellanderivate war qualitativ mit den theoretischen Befunden in Einklang.^[4] Da allerdings keine quantitative topologische Analyse durchgeführt wurde, konnten aus diesen Experimenten keine Schlüsse zur Existenz eines bindungskritischen Punktes gezogen werden. Es war deshalb erforderlich, die Frage nach der Elektronendichte von [1.1.1]Propellanderivaten wieder aufzugreifen, und wir legen hier quantitative Ergebnisse eines Synchrotronexperiments an dem Propellan **5** vor (Schema 1).

Das Propellan **5** wurde ausgehend vom Tricycloheptan **1**^[6] in einer vierstufigen Synthese hergestellt (Schema 1). Nach Metallierung von **1** mit Butyllithium und Reaktion mit Adamantan-2-on entsteht der tertiäre Alkohol **2** in 84 % Ausbeute. Die Substitution des zweiten Brückenkopf-Wasserstoffatoms gelingt nach doppelter Lithiierung und Umsetzung mit Toluolsulfonylbromid. Durch nachfolgende Reaktion von **3** mit $\text{Me}_2\text{S}/\text{N}$ -Chlorsuccinimid entsteht das Olefin **4** mit geminaler Dihalogeneinheit. Der Schlüsselschritt der Synthese ist eine intramolekulare Carbencyclisierung,^[5] bei der durch Versetzen von **4** mit Methylolithium im Überschuss ein Carben generiert wird, das sich in einer intramolekularen Cycloaddition an die C-C-Doppelbindung zur Zielverbindung **5** addiert (Gesamtausbeute 10 %).

Einkristalle von **5** wurden aus einer kalten Pentanolösung bei 258 K erhalten. Die Kristalle waren relativ klein und zeigten im eigenen Röntgenlabor nur eine geringe Streukraft in den äußeren Regionen des reziproken Raumes – daher konnte ein hochauflöster Datensatz nur mit Synchrotronstrahlung gemessen werden.^[7] **5** kristallisiert in der Raumgruppe *Pmmn* und hat kristallographische *mm2*-Symmetrie



Schema 1. a) BuLi (0.8 Äquiv. in Et_2O), $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 72 h; b) Adamantan-2-on (0.9 Äquiv. in Et_2O), $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; c) BuLi (2.25 Äquiv. in Et_2O), $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 72 h; d) *p*-Toluolsulfonylbromid (0.55 Äquiv.), RT; e) Me_2S (1.0 Äquiv. in CH_2Cl_2), *N*-Chlorsuccinimid (1.0 Äquiv. in CH_2Cl_2); f) Chromatographie, Kieselgel, Hexan; g) MeLi (1.25 Äquiv. in Et_2O), $-25 \rightarrow 25^\circ\text{C}$.

mit neun unabhängigen Kohlenstoffatomen (Abbildung 2). Diese Symmetrie kann nur bei einer 1:1-Fehlordnung einer Methylengruppe erfüllt werden (C1/C1a, siehe Abbildung 2).^[8]

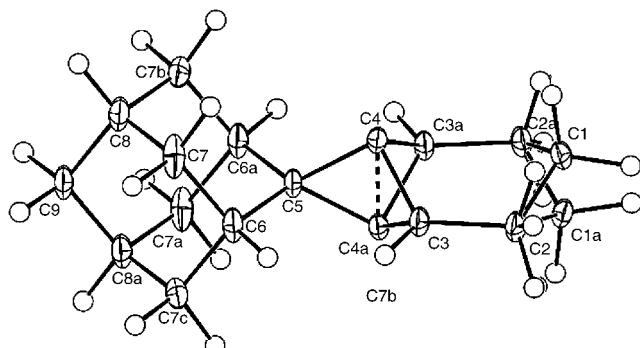


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung^[19] der Molekülstruktur von **5** im Kristall mit Atomnummernierung (die nicht identisch mit der IUPAC-Nomenklatur ist). Die C1/C1a-Methylengruppe ist 1:1-fehlgeordnet. Verschiebungsellipsoide (bei 100 K) sind bei 50-proz. Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Zum Vergleich der experimentell erhaltenen mit der theoretischen Elektronendichte wurden Ab-initio-Rechnungen, die Wiberg et al.^[2] mit HF-Methoden durchgeführt hatten, von uns durch Rechnungen auf dem Dichtefunktionalniveau B3LYP ergänzt.^[9]

Deformationsdichten machen die Differenz zwischen dem Multipolmodell und einem aus neutralen, sphärischen Atomen bestehenden Promolekül sichtbar. Nach dem oben erwähnten Zitat von Wiberg^[2] scheint es allerdings offen, ob sie die Ladungsdichthe konzentrationen in gespannten Systemen korrekt wiedergeben. Für die beiden kristallographisch unabhängigen Flügel des Propellankäfigs von **5** sind die statischen Deformationsdichten in Abbildung 3 zusammen

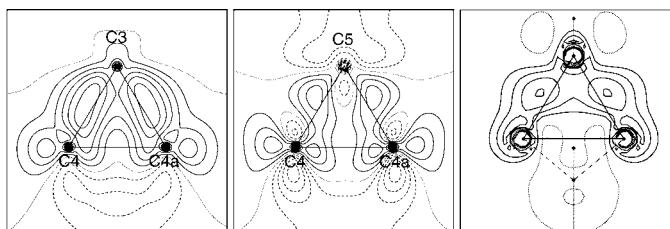


Abbildung 3. Statische Deformationsdichten im [1.1.1]Propellankäfig. Links/Mitte: Experimentelle Dichte in den Flügeln, die C3 bzw. C5 enthalten. Rechts: Dichte gemäß der B3LYP/6-311G**-Rechnung. Konturintervall $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, durchgezogene/ gepunktete/ gestrichelte Linien: positive/ null/ negative Konturen.

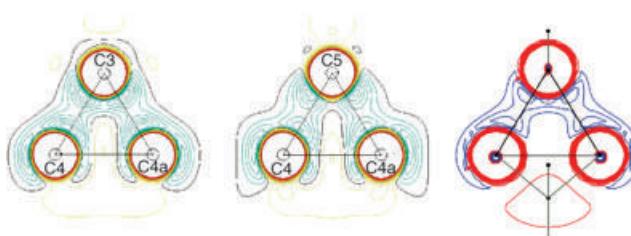


Abbildung 4. Laplace-Verteilung in den gleichen Ebenen, wie sie in Abbildung 3 definiert sind. Konturintervall $5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, blau/rot – positiv/ negativ.

mit der entsprechenden theoretischen Dichte dargestellt. Die Verteilung der experimentellen Dichten in den beiden durch die Flügel aufgespannten Ebenen unterscheidet sich etwas – dies kann man zurückführen auf die unterschiedliche kristallographische Umgebung oder auf die Tatsache, dass die Ebene durch C3 bereits in der Nähe des fehlgeordneten Molekülteils liegt. Dessen ungeachtet sind die wesentlichen Merkmale vergleichbar: Die Maxima der Bindungsdichten auf den beiden Flügeln liegen deutlich außerhalb der Verbindungsvektoren zwischen den Kernorten und zeigen damit die so genannten „Bananenbindungen“ an, die üblicherweise in hochgespannten Ringsystemen gefunden werden.^[10,11] Das zweite gemeinsame Merkmal ist das Fehlen von Dichtekonzentrationen zwischen den invertierten Kohlenstoffatomen, was sich auch in der theoretischen Dichtevertteilung zeigt (Abbildung 3, rechts).

Da es wie erwähnt offen ist, ob die Deformationsdichte im vorliegenden Fall ein Artefakt ist, sollte hier die Laplace-Verteilung $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, die sich direkt aus der Gesamtelektronendichte herleiten lässt, zuverlässigere Details über die Bindungssituation liefern. So zeigen in Abbildung 4 die Bindungen auf den Flügeln sattelförmige Regionen mit einer deutlichen Ladungsdichtekonzentration entlang der gesamten Bindung, was typisch für kovalente Bindungen ist; dagegen weist die zentrale Verbindung durch den Käfig in guter Übereinstimmung mit der Theorie keine Ladungsdichtekonzentration in der Mitte auf.

Quantitative Ergebnisse wurden für die bindungskritischen Punkte (bcps, bond critical points) erhalten, die alle in der experimentellen Elektronendichte von **5** gefunden werden konnten und gemäß Baders Theorie der „atoms in molecules“^[12] charakterisiert wurden. Sie sind in Tabelle 1 zusammengefasst, wo zum Vergleich auch die entsprechenden topologischen Daten für den Käfig eines [1.1.1]Bicyclopentanderivates angegeben sind, dessen experimentelle Elektronendichte bereits früher beschrieben wurde.^[11] Es gibt eine Beziehung zwischen den beiden Käfigtypen, denn durch die formale Addition zweier Substituenten an die Brückenkopfatome wird die zentrale Bindung gebrochen und so das Propellanderivat in das Bicyclopentanderivat überführt. Dabei wird der Abstand zwischen diesen Atomen auf $1.8\text{--}1.9 \text{ \AA}$ ^[1] vergrößert. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, werden die Bindungen in den Flügeln in Experiment und Theorie als kovalent beschrieben. Die experimentellen Dichten an den bindungskritischen Punkten fallen weitgehend in den Bereich, der auch für die sechs Bindungen in den Flügeln des [1.1.1]Bicyclopentanderivates gefunden wurde, wobei die Bindungen in **5** etwas kürzer sind. Insgesamt ist die Übereinstimmung bezüglich der kovalenten Bindungen auf den Flügeln für beide Verbindungen zufriedenstellend, was sowohl für ρ_{bcp} und $\nabla^2\rho_{\text{bcp}}$ als auch für Experiment und Theorie gilt.

Tabelle 1: Ausgewählte topologische Parameter von **5** und einem [1.1.1]Bicyclopentanderivat.

Atome	Abstand [\AA]	$\rho [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	$\nabla^2\rho [\text{e}\text{\AA}^{-5}]$	Typ	Methode
1) Titelverbindung 5					
C3-C4	1.526	1.79(2)	-11.6(1)	bcp	exp
C4-C5	1.532	1.55(2)	-13.0(1)	bcp	exp
C4-C4a	1.518	1.61	-10.3	bcp	B3LYP
C4-C4a	1.579	1.31(3)	10.3(1)	bcp	exp
C4-C4a-C3	1.578	1.27	2.0	bcp	B3LYP
C4-C4a-C5	1.29(2)	8.71(5)	rcp	exp	
C4-C4a-C5	1.21(2)	4.34(5)	rcp	exp	
C4-C4a-C5	1.25	2.88	rcp	B3LYP	
2) [1.1.1]Bicyclopentanderivat ^[11]					
Bindungen in den Flügeln:					
Bereich	1.549–1.561	1.53(3)–1.67(3)	-9.7(1)– -13.1(1)	bcp	exp
Mittelwert	1.556(4)	1.61(5)	-11.8(13)	bcp	exp
		1.55(2)	-10.9(4)	bcp	B3LYP
Brückenkopfatome	1.868(1)	0.68(2)	11.09(6)	ccp	exp
		0.67	11.3	ccp	B3LYP

Von besonderem Interesse ist die Bindung durch das Käfigzentrum. Während für das Bicyclopentan nur ein käfigkritischer Punkt (ccp, cage critical point) im Innern des Käfigs lokalisiert werden konnte, wurde für das Propellan **5** auch in dessen experimenteller Elektronendichte eindeutig ein bindungskritischer Punkt gefunden. Im Bereich des viel kürzeren Kontakts zwischen den Brückenkopfatomen ist die Elektronendichte an dem bcp ungefähr doppelt so hoch wie an dem ccp im Bicyclopentan, in guter Übereinstimmung mit den quantenchemischen Rechnungen. Die Laplace-Funktion ist an diesem bindungskritischen Punkt positiv, was normalerweise auf nichtkovalente Wechselwirkungen hinweist. Der höhere Wert im Experiment zeigt an, dass der experimentelle Bindungspfad stärker gekrümmmt ist als der theoretische.

Mit einer von Bader et al.^[13] eingeführten exponentiellen Beziehung kann man die Bindungsordnung n aus der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt herleiten. Für C4-C4a erhalten wir aus dem experimentellen Wert $\rho_{\text{bep}} = 1.31(3) \text{ e Å}^{-3}$ eine Bindungsordnung von $n = 0.71$, in guter Übereinstimmung mit jener von $n = 0.69(1)$, die Wiberg et al.^[2] aus früheren theoretischen Rechnungen bestimmt haben. Diese Werte sind zudem vergleichbar mit einer unlängst beobachteten Bindungsordnung von $n = 0.73$ für eine lange Bindung im Cyclopropanring eines Barbaralandervates.^[14] Die Bestimmung von Bindungsordnungen mit $n < 1$ ist allerdings problematisch, weil die Extrapolation zu Bindungsordnungen nahe null nicht exakt definiert ist. Die Existenz eines Bindungspfades wird noch zusätzlich gestützt durch das Auffinden von ringkritischen Punkten (rcps, ring critical points) mit Elektronendichtewerten nahe bei den theoretischen Werten (siehe Tabelle 1) in den beiden kristallographisch unabhängigen Flügeln von **5**; in dem Bicyclopentankäfig wurden dagegen keine ringkritischen Punkte gefunden.

Die hier vorgestellte Studie zeigt, dass an sonst schwach streuenden Kristallen ein hochaufgelöster Datensatz mithilfe der sehr intensiven Synchrotronprimärstrahlung gemessen werden kann. Dieser lieferte die experimentelle Grundlage für die Bestimmung der Elektronendichte des [1.1.1]Propellanderivates **5** und die darauf aufbauende topologische Analyse. Obwohl ein kleiner Teil des Moleküls durch Fehlordnung gestört war, konnten alle erwarteten topologischen Merkmale in Form kritischer Punkte lokalisiert werden, wobei eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt wurde. Anders als bei einem verwandten [1.1.1]Bicyclopentanderivat^[11] wurde bei **5** ein bindungskritischer Punkt zwischen den Brückenkopfatomen gefunden. Der topologischen Analyse zufolge hat diese Bindung außergewöhnliche Eigenschaften: Sie weist einen Bindungspfad mit einem bindungskritischen Punkt von signifikanter Elektronendichte auf, wie es für kovalente Bindungen charakteristisch ist. Trotzdem liegt keine Ladungskonzentration am bindungskritischen Punkt vor, an dem der Wert der Laplace-Funktion positiv ist. Diese Befunde sind zum ersten Mal durch quantitative topologische Daten verifiziert worden, die von einer experimentellen Elektronendichteverteilung hergeleitet worden sind. Sie bestätigen die einzigartige Stellung von Propellanen kleiner Ringe innerhalb der Kohlenwasserstoffe.

Experimentelles

2: 50 mL Butyllithium (1.6 M in Hexan, 80 mmol) werden im Vakuum vom Hexan befreit und bei 0°C mit 40 mL Diethylether versetzt. Innerhalb von 30 min werden 100 mmol (9.4 g) **1** in 100 mL Diethylether bei 0°C tropfenweise zugegeben. Beim Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur (RT) entsteht eine blass orangefarbene Suspension, die unter Argon 72 h bei RT gerührt wird. Es werden bei 0°C 75 mmol (11.25 g) Adamantan-2-on in 100 mL Diethylether tropfenweise zugegeben. Die Suspension löst sich auf, und die Lösung wird farblos. Nach ca. 30 min beginnt ein farbloser Feststoff auszufallen. Nach 5 h Rühren wird die Suspension mit 1 N Natronlauge aufgearbeitet. Die Etherlösung wird noch zweimal mit 1 N Natronlauge gewaschen und nach Trocknen über Magnesiumsulfat zur

Trockne eingeengt. Der feste Rückstand wird in Diisopropylether aufgelöst. Die Kristallisation bei -10°C ergibt 16.5 g (84 %) **2** als farblose Plättchen; Schmp.: 122–124°C (Diisopropylether); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 2.45 (m, 2H, H-6' und H-2'), 2.19 (m, 2H, H-4a und H-9a), 2.11 (m, 2H, H-8a und H-10a), 1.88 (m, 1H, H-5), 1.81 (m, 1H, H-7), 1.74 (m, 7H, H-1, 3, 6, 8b, 10b und H-7'), 1.58 (m, 2H, H-4b und H-9b), 1.42 (m, 1H, H-3a'), 1.38 (m, 4H, H-3b', 4', 5b'), 1.31 (m, 1H, H-5a'), 1.03 ppm (s, 1H, OH). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 73.9 (C-2), 39.5 (2C, C-2' und C-6'), 38.1 (C-6), 38.0 (2C, C-1 und C-3), 34.9 (2C, C-8 und C-10), 33.0 (2C, C-4 und C-9), 27.5 (C-5), 27.1 (C-7), 26.7 (C-1'), 20.8 (C-4'), 19.9 (2C, C-3' und C-5') 13.5 ppm (C-7'); die Zuordnung der Signale erfolgte durch H-H- und C-H-COSY-Experimente.

3: Innerhalb von 30 min werden 40 mmol (5.76 g) **2** in 100 mL Diethylether bei 0°C tropfenweise zu 56 mL Butyllithium (1.6 M in Diethylether, 90 mmol) gegeben. Beim Erwärmen der Lösung auf RT entsteht eine farblose Suspension, die 72 h unter Argon gerührt wird. Bei RT werden portionsweise 50 mmol (11.75 g) Toluolsulfonylbromid zugegeben (Vorsicht, exotherme Reaktion). Nach 5 h Rühren wird die Suspension unter Eiskühlung mit 1 N Natronlauge aufgearbeitet. Die Etherlösung wird nach Trocknen über Magnesiumsulfat eingeengt. Vom Rohprodukt werden im Hochvakuum (5×10^{-5} Torr) bei einer Badtemperatur von 80°C niedrig siedende Komponenten entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen. Die Kristallisation bei -10°C ergibt 2.5 g (33 %) **3** als farblose Plättchen; Schmp.: 77–78°C (Diethylether); MS (CI) *m/z*: 322//324 (0.5) [M^+], 243 (23) [$M-\text{Br}^+$], 171//173 (6) [$M-\text{Ad-OH}^+$], 162 (58), 151 (42), 91 (100), 79 (64), 77 (45), 67 (35), 55 (40), 41 (55), 39 (33); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 2.85 (m, 2H, H-6' und H-2'), 2.28 (m, 2H, H-4a und H-9a), 1.99 (m, 2H, H-8a und H-10a) 1.88 (s, 1H, OH), 1.82 (m, 4H, H-1, H-3, H-5, H-7), 1.72 (m, 4H, H-6, H-8b, H-10b), 1.57 (m, 2H, H-4b und H-9b), 1.54 (m, 2H, H-3a' und H-5a'), 1.38 ppm (m, 4H, H-3b', H-4', H-5b'); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 75.8 (C-2), 46.6 (2C, C-2' und C-6'), 38.4 (2C, C-1 und C-3), 38.0 (C-6), 34.6 (2C, C-8 und C-10), 33.0 (C-7'), 32.6 (2C, C-4 und C-9), 27.9 (C-1'), 27.3 (C-7), 27.0 (C-7), 19.9 (C-4'), 19.0 ppm (2C, C-3' und C-5'); die Zuordnung der Signale erfolgte durch H-H- und C-H-COSY-Experimente.

4: Zu 18 mmol (2.4 g) *N*-Chlorsuccinimid in 60 mL Dichlormethan werden bei 0°C tropfenweise 18 mmol (1.32 mL) Dimethylsulfid in 25 mL Dichlormethan gegeben. Die weiße Suspension wird auf -25°C gekühlt und tropfenweise mit 15 mmol (4.83 g) **3** in 25 mL Dichlormethan versetzt. Die Suspension wird unter Rühren auf RT erwärmt, und nach ca. 1 h erhält man eine farblose klare Lösung. Nach 4 h wird die Dichlormethanolösung dreimal mit 1 N Natronlauge und einmal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung geschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und man erhält ein farbloses Öl. Im Vakuum (10^{-5} Torr) werden bei 40°C die niedrig siedenden Komponenten entfernt. Das erhaltene Rohöl wird an Kieselgel mit *n*-Hexan chromatographisch gereinigt. Nach dem Abdestillieren des *n*-Hexans im Vakuum kristallisiert **4** spontan, und man erhält 2.5 g (49 %) **4** in Form farbloser Kristalle; Schmp.: 55°C (*n*-Hexan); MS (CI) *m/z*: 340/342/344 (3/4/1) [M^+], 213 (100), 131 (16), 91 (36); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 3.39 (d, 2H, H-1' und H-5'), 2.53 (br. s, 2H, H-1 und H-3), 2.30 (m, 2H, H-2' und H-4') 1.93 (m, 2H, H-5 und H-7), 2.85 (m, 10H, H-2', 4', H-4, H-6, H-8, H-9, H-10), 1.71 (br. d, 2H, H-4 und H-9), 1.63 (m, 1H, H-3'), 1.45 ppm (m, 1H, H-3'); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 140.2 (C-6), 121.4 (C-2), 70.9 (C-7'), 59.1 (2C, C-1' und C-5'), 39.2 (2C, C-4 und C-9), 38.3 (2C, C-8 und C-10), 37.1 (C-6), 33.9 (2C, C-1 und C-3), 29.6 (2C, C-2' und C-4') 28.3 (2C, C-5 und C-7), 14.7 ppm (C-3'); die Zuordnung der Signale erfolgte durch H-H- und C-H-COSY-Experimente.

5: Zu 10 mL Diethylether werden bei 0°C 6.1 mL Methylolithium in Diethylether (1.5 M, 9.1 mmol MeLi) gegeben. Bei -25°C werden 7.25 mmol (2.5 g) **4** in 40 mL Diethylether innerhalb von ca. 30 min tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf

RT erwärmt. Nach ca. 1 h beginnt die Abscheidung eines weißen Feststoffes. Das Reaktionsgemisch wird insgesamt 5 h gerührt und danach mit 5 mL 1N Natronlauge hydrolysiert. Nach zweimaligem Ausschütteln mit Wasser wird die Etherphase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Diethylethers setzt eine spontane Kristallisation ein, und man erhält 1.25 g (76%) **5** in Form farbloser Nadeln; Schmp.: 81–83°C (aus *n*-Pentan bei –10°C); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 3.25 (s, 2H, H-2' und H-6'), 1.70 (br. s, 2H, H-1 und H-3), 1.57 (br. s, 2H, H-5 und H-7), 1.55 (br. s, 4H, H-4, H-8, H-9, H-10), 1.45 (m, 6H, H-4, H-8, H-9, H-10 und H-6), 1.34 (dt, 4H, H-3' und H-5'), 0.96 ppm (p, 2H, H-4'); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 102.2 (C-8'=C-2), 80.8 (2C, C-2' und C-6'), 40.0 (4C, C-4, C-8, C-9, C-10), 39.1 (C-6), 29.2 (2C, C-5 und C-7), 28.7 (2C, C-1 und C-3), 22.3 (2C, C-3' und C-5'), 20.8 (C-4'), 20.2 ppm (2C, C-1' und C-7'); die Zuordnung der Signale erfolgte durch H-H- und C-H-COSY-Experimente.

Eingegangen am 17. Januar 2005
Online veröffentlicht am 13. Mai 2005

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Elektronendichte · Festkörperstrukturen · Gespannte Moleküle · Propellane

- [1] M. D. Levin, P. Kaszynski, J. Michl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 169; siehe dort Tabelle 2 auf S. 176.
- [2] K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 985, zit. Lit.
- [3] Siehe Lit. [1] und dort zit. Lit.
- [4] P. Seiler, J. Belzner, U. Bunz, G. Szeimies, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 2100.
- [5] M. Kenndorf, A. Singer, G. Szeimies, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 217.
- [6] W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2019; A. P. Molchanov, S. A. Kalyamin, R. R. Kostikov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1992**, *28*, 102; *Zh. Org. Khim.* **1992**, *28*, 122.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **5**, C₁₇H₂₂, bei 100 K: Kristallgröße 0.4 × 0.2 × 0.1 mm³, orthorhombisch, Raumgruppe *Pmn2*₁, *a* = 6.706(1), *b* = 7.332(1), *c* = 12.521(2) Å, *V* = 608.99(14) Å³, ρ_{ber.} = 1.240 g cm⁻³, sinθ/λ_{max} = 1.18 Å⁻¹. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und zunächst sphärisch mit Kleinste-Quadrat-Methoden verfeinert (SHELXTL).^[20] Die Synchrotronexperimente wurden am Messplatz F1 (κ -axis-Geometrie) am Desy/HASYLAB durchgeführt. Ein CCD-Flächendetektor (Bruker) und eine N₂-Gasstromanlage (Oxford Cryosystem) wurden verwendet. Die Messstrategie wurde mit ASTRO^[15] entwickelt, die Messung mit SMART^[15] gesteuert, und die Datenintegration und -korrektur erfolgten mit SAINT^[15] und SORTAV.^[16] Si-Doppelkristallmonochromator; λ = 0.5600 Å, *T* = 100 K, 26569 Reflexe gemessen, davon 4087 symmetrieeunabhängige, (*R*_{int} = 4.4%); 2371 Reflexe mit (*I* > 3σ(*I*)) wurden in die Multipolverfeinerung einbezogen, die dann nach dem Hansen-und-Coppens-Formalismus^[17] mit dem Programmsystem XD^[18] durchgeführt wurde. Für die Schweratome wurden Hexadecapole, für die H-Atome Dipole verwendet. Lokale atomare Symmetrie wurde entsprechend der speziellen Lage in der Kristallstruktur vorgegeben. Die Fehlordnung wurde mit einer 1:1-Besetzung berücksichtigt. Nach Konvergenz *R*(*F*) = 3.56 % bei 217 Parametern, *Rw*(*F*) = 3.47 %, min./max. Restdichte: –0.23/0.28 e Å⁻³. Zur topologischen Analyse, Herleitung elektronischer Eigenschaften und graphischen Darstellung (Abbildungen 3,4) wurde ebenfalls XD verwendet. CCDC 257891 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [8] Versuche, die Struktur in der zugehörigen azentrischen Raumgruppe *Pmn2*₁ zu verfeinern, bestätigten, dass eine Fehlordnung vorliegt, obwohl diese von der Raumgruppensymmetrie nicht erzwungen wird.
- [9] Um den Einfluss der Substituenten auf den Propellankäfig abzuschätzen, wurde eine Reihe von quantenchemischen Rechnungen auf HF- und B3LYP-Niveau mit dem Basissatz 6-311G**^[21] durchgeführt. Alle Rechnungen ergaben einen nahezu *D*_{3h}-symmetrischen Propellankäfig, und es zeigte sich kein signifikanter Einfluss der Substituenten auf die interessierenden Bindungseigenschaften. Deshalb wurden die Ergebnisse für unsubstituiertes Propellan für alle Vergleiche verwendet. Sie stimmen mit früheren Rechnungen^[22] überein, abgesehen von geringfügigen quantitativen Unterschieden in den bindungstypologischen Werten. Der Partitionierungsformalismus, der die flusslosen Oberflächen von $\nabla\rho(\mathbf{r})$ verwendet, um atomare Eigenschaften zu erhalten, wurde auf die theoretische Dichte aus der oben beschriebenen Rechnung für Propellan angewendet.^[22] Es wurden praktisch neutrale Ladungen für alle Atome sowie Volumina von 13.5 Å³ und 10.1 Å³ für die Brückenkopfatome bzw. die Atome in den Flügeln erhalten.
- [10] T. Koritsánszky, J. Buschmann, P. Luger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10541.
- [11] P. Luger, M. Weber, G. Szeimies, M. Pätz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1956.
- [12] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**; R. F. W. Bader, P. Lode, A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620.
- [13] R. F. W. Bader, T. S. Slee, D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5061.
- [14] P. Luger, M. Messerschmidt, S. Scheins, A. Wagner, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2004**, *60*, 390.
- [15] Programme ASTRO 1995–1996, SMART 1996, SAINT 1994–1996, Bruker-ASS Inc. Madison, WI (USA).
- [16] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 33.
- [17] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909.
- [18] T. Koritsánszky, T. Richter, P. Macchi, A. Volkov, C. Gatti, S. Howard, P. R. Mallinson, L. Farrugia, Z. W. Su, N. K. Hansen, XD—A Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data. User Manual. Tech. rep., Freie Universität Berlin, **2003**.
- [19] M. N. Burnett, C. K. Johnson, ORTEP-III, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations. Tech. rep., Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, Oak Ridge, Tennessee, **1996**.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; G. M. Sheldrick, SHELX-TL 5.03, Software Package for the Crystal Structure Determination, Siemens Analytical X-ray Instrument Division, Madison, WI, USA, **1994**.
- [21] Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. M. Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Ciosowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [22] P. Popelier, R. Bone, MORPHY, a program written by P. L. A. Popelier with a contribution from R. G. A. Bone, Tech. rep. UMIST, Manchester, England, EU, **1998**.