

Octacyclopropylcuban und einige seiner Isomere**

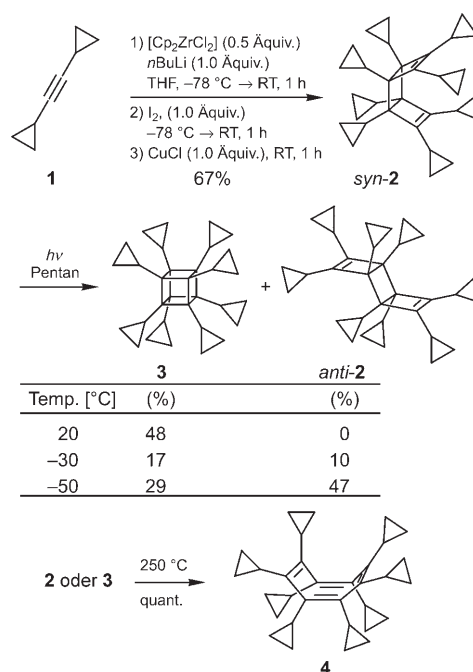
Armin de Meijere,* Stefan Redlich, Daniel Frank, Jörg Magull, Anja Hofmeister, Henning Menzel, Burkhard König und Jiri Svoboda

Professor Philip E. Eaton zum 70. Geburtstag gewidmet

Als 1964 Eaton et al. Cuban zum ersten Mal synthetisierten, war es eine extreme Neuigkeit.^[1] In den folgenden rund 40 Jahren wurden indessen zahlreiche substituierte Cubane hergestellt, entweder durch Transformationen anderer Cubanderivate oder durch Photoisomerisierung von substituierten *syn*-Tricyclooctadienen.^[2] Der letztere Zugang ist besonders tauglich für symmetrisch octasubstituierte Cubane, wie vor allem von Gleiter et al. demonstriert wurde,^[3] doch musste Octanitrocuban nach einem eigens dafür entwickelten vielstufigen Verfahren synthetisiert werden.^[4] Kürzlich stießen wir auf einen einfachen Zugang zum Octacyclopropyl-*syn*-tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien (*syn*-**2**),^[5] und wir berichten hier über dessen Umwandlung in Octacyclopropylcuban (**3**) sowie über einige chemische und physikalische Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs.

In geeigneter Abwandlung einer Vorschrift von Takahashi et al.^[6] wurde Dicyclopropylacetylen (**1**)^[7] mit Zirconocen-dichlorid und *n*-Butyllithium behandelt, die Reaktionsmischung dann mit Iod und anschließend Kupfer(I)-chlorid

versetzt, wobei durch Dimerisierung im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion des so gebildeten Tetracyclopropylcyclobutadiens in 67 % Ausbeute *syn*-**2** entstand. Dieses ergab bei der Bestrahlung in Pentanlösung mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe im Quarz-Kühlmantel Octacyclopropylpentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]octan (**3**) in 48 % Ausbeute (Schema 1). Wenn die Bestrahlung bei tieferen Temperaturen (–30 oder –50 °C) durchgeführt wurde, entstanden signifikante Mengen



Schema 1. Präparative Zugänge zu Octacyclopropylcuban und einigen seiner Isomere.

des *anti*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-diens (*anti*-**2**) (10 bzw. 47 %) zusammen mit dem Cuban **3**. Das *syn*- und *anti*-Isomer von **2** kann man anhand der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren klar unterscheiden. Die Kristallstrukturen von *anti*-**2** und **3** wurden durch Röntgenbeugung geklärt (Abbildung 1).^[8] Die acht Cyclopropylsubstituenten in **3** sind derart orientiert, dass die Moleküle im Kristall *C*_{4h}-Symmetrie aufweisen. Die Bindungen im Cubankern von **3** sind mit einer durchschnittlichen Länge von 158.3 pm geringfügig, aber signifikant länger als die im Cuban selbst (156.5 pm in der Gasphase,^[9] 155.1 pm im Kristall^[10]). Trotz dieser Bindungsdehnung in **3** und trotz der

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. S. Redlich, D. Frank
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-399-475
E-Mail: Armin.deMeijere@chemie.uni-goettingen.de
Homepage: <http://www.adm.chemie.uni-goettingen.de>

Prof. Dr. J. Magull, A. Hofmeister
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

Prof. Dr. H. Menzel
Institut für Technische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hans-Sommer-Straße 10, 38106 Braunschweig (Deutschland)

Prof. Dr. B. König, J. Svoboda
Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)

[**] Cyclopropyl Building Blocks for Organic Synthesis, 139. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von dem Land Niedersachsen, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen BASF AG und Chemetall GmbH (Chemikalien) unterstützt. Die Autoren danken Prof. L. Lunazzi und Dr. A. Mazzanti, Bologna, für die Durchführung des Tieftemperatur-NMR-Experiments mit Verbindung **3**. – 138. Mitteilung: L. Zhao, B. Yücel, R. P. Scheurich, A. de Meijere, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 273–283; 137. Mitteilung: M. Ahmar, M. Knoke, A. de Meijere, B. Cazes, *Synthesis* **2007**, 442–446.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

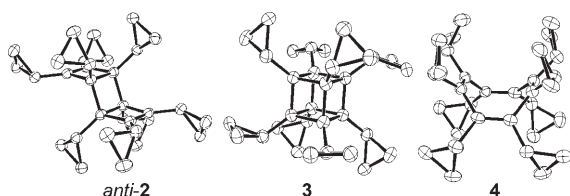


Abbildung 1. Strukturen von *anti*-2, 3 und 4 im Kristall.^[8]

massiven Gesamtspannungsenergie von $390 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($166 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den Kern^[2] und $224.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ für acht Cyclopropylgruppen), hat Octacyclopropylcuban (3) bei 250°C eine Halbwertszeit von ca. 3 h. Ohne bis 300°C zu schmelzen, lagert sich 3 beim Erhitzen auf $> 250^\circ\text{C}$ im festen Zustand in das Octacyclopropylcycloocta-1,3,5,7-tetraen (4) um, wie man per ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgen kann. In der Differentialkalorimetrie (DSC)-Kurve bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K min^{-1} manifestiert sich dieser Prozess durch zwei „exotherme Peaks“ bei 300 und 308°C , wovon der erste wahrscheinlich von der Umlagerung von 3 in *syn*-2 herrührt, welches sich dann zu 4 öffnet. Im Vergleich zu Cuban selbst, das eine Halbwertszeit von 24 min bei 250°C hat,^[10] erfährt 3 eine bemerkenswerte kinetische Stabilisierung, und dies muss auf die sterische Überfrachtung des Kerns durch die acht ihn umgebenden Cyclopropylgruppen zurückzuführen sein.^[12] Dabei stehen letztere nicht einmal so dicht aneinander, dass ihre interne Rotation bei Temperaturen bis zu -100°C eingefroren werden könnte.^[13]

Beim Erhitzen auf 250°C lagern sich die *syn*- und *anti*-Tricyclooctadiene *syn*-2/*anti*-2 im Kristall ebenfalls in 4 um.^[14] Der Kohlenwasserstoff 4 konnte aus Methanol umkristallisiert und seine Struktur durch Röntgenkristallographie bewiesen werden (Abbildung 1).^[8]

Anders als Cuban selbst^[2] ist Octacyclopropylcuban 3 noch bei 80°C stabil gegen AgClO_4 , AgBF_4 und $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$ (cod = Cyclooctadien). Dies ist eine offensichtliche Konsequenz des signifikant höheren Oxidationspotentials von 3. Während Cuban in Acetonitril ein Oxidations-Halbstufenpotential $E_{1/2}$ vs. SCE von $+1.73 \text{ V}$ aufweist, wird das Octacyclopropylderivat 3 bei $+1.91 \text{ V}$ vs. SCE irreversibel oxidiert.^[15] Offenbar üben die acht Cyclopropylgruppen in 3 aufgrund der erhöhten Elektronegativität ihrer Kohlenstoffatome^[16] lediglich einen σ -elektronenziehenden Effekt auf den Cubankern aus.

Nach allem führt das Dekorieren von Cuban mit acht Cyclopropylgruppen zu einer ästhetisch ansprechenden Verbindung mit einer beeindruckenden Gesamtspannungsenergie und einer dennoch bemerkenswerten Stabilität. Tatsächlich begünstigt der sterische Effekt von acht Cyclopropylgruppen die Bildung des Cubangerüsts aus dem entsprechend substituierten *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien (*syn*-2). Während 3 in 48 % Ausbeute isoliert werden konnte, wurden Octamethyl- und Octäthylcuban durch Bestrahlung der entsprechenden *syn*-Tricyclooctadiene nur in 1 bzw. 2 % Ausbeute erhalten.^[3] Die höchste früher erzielte Ausbeute betrug 20 % für das Octa(trifluormethyl)cuban aus dem entsprechenden *syn*-Tricyclooctadien.^[17]

Experimentelles

***syn*-2:** Eine Lösung von 1.00 g (9.42 mmol) Dicyclopropylethin (1) und 1.38 g (4.72 mmol) Zirconocendichlorid in 30 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde bei -78°C tropfenweise mit 4.20 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.35 M , 9.89 mmol) versetzt. Das Kühlbad wurde entfernt und die Mischung während des Aufwärmens noch 1 h gerührt. Zur resultierenden roten Lösung gab man bei -78°C 1.20 g (4.72 mmol) Iod in einer Portion und rührte die Reaktionsmischung noch 1 h , während sie sich nach Entfernen des Kühlbads aufwärmte. Dann gab man bei Raumtemperatur 467 mg (4.72 mmol) CuCl in einer Portion hinzu und rührte die Mischung noch 1 h . Danach fügte man 50 mL gesättigte Na_2SO_3 -Lösung hinzu und extrahierte die wässrige Phase mit Et_2O ($3 \times 15 \text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 30 mL gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an 65 g Kieselgel (Säule $3 \times 21 \text{ cm}$) gereinigt, wobei man mit Pentan eluierte, und die nachfolgende Umkristallisation aus Pentan/Ethylacetat ergab 670 mg (67%) *syn*-2 in Form farbloser Kristalle; Schmp. $> 300^\circ\text{C}$ (Zers.). UV (0.131 mg/10 mL Hexan): $\lambda = 210 \text{ nm}$ (Endabsorption, $\epsilon(210) = 634$), 234 (Schulter, $\epsilon = 341$). ^1H -NMR (600 MHz , CDCl_3): $\delta = 0.38$ (m , 8 H , CH_2), 0.50 (m , 4 H , CH_2), 0.56 (m , 16 H , CH_2), 0.81 (m , 4 H , CH_2), 1.08 (tt , 4 H , $J = 5.6, 8.6 \text{ Hz}$, CH), 1.16 ppm (tt , 4 H , $J = 5.5, 8.5 \text{ Hz}$, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz , CDCl_3 , APT (attached-proton test)): $\delta = 3.1$ ($-$, 4 C , cPr-C), 4.5 ($-$, 4 C , cPr-C), 6.6 ($-$, 4 C , cPr-C), 6.9 ($-$, 4 C , cPr-C), 10.1 ($+$, 4 C , cPr-C), 10.9 ($+$, 4 C , cPr-C), 55.6 [C_{quart} , 4 C , C-1(6) , C-2(5)], 142.6 ppm [C_{quart} , 4 C , C-3(4,7,8)].

3: In einem 50 mL fassenden Photoreaktor mit Quarzlampe tauchschacht für eine 450-W -Quecksilber-Mitteldrucklampe wurde eine Lösung von 117 mg *syn*-2 in 50 mL Pentan unter externer und interner Kühlung auf 20°C 3 h lang bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g , $R_f = 0.67$) wurden 56 mg (48%) 3 in Form farbloser Kristalle mit Schmp. $> 300^\circ\text{C}$ (Zers.) isoliert.^[18] ^1H -NMR (600 MHz , CDCl_3): $\delta = 0.88$ (tt , $J = 5.64, 8.57 \text{ Hz}$, 8 H , CH , M-Teil eines AA'BB'M -Systems), 0.61 (m , 16 H , CH_2), 0.39 ppm (m , 16 H , CH_2). ^{13}C -NMR (125 MHz , CDCl_3 , APT): $\delta = 3.6$ ($-$), 8.8 ($+$), 56.0 ppm (C_{quart}). MS (EI, 70 eV): 424 (100), 383 (49), 355 (47), 327 (27), 299 (42), 269 (65), 257 (66), 243 (73), 229 (70), 205 (65), 179 (59), 165 (69), 141 (54), 129 (65), 105 (52), 91 (98), 79 (60), 55 (50), 41 (58).

Eingegangen am 20. Dezember 2006

Online veröffentlicht am 4. Mai 2007

Stichwörter: Cyclopropane · Gespannte Moleküle · Käfigverbindungen · Photochemie · Thermische Isomerisierung

- [1] a) P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 962–964; b) P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3157–3158.
- [2] Übersichten siehe: a) P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1447–1462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421–1436; b) G. W. Griffin, A. P. Marchand, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 997–1010.
- [3] R. Gleiter, S. Brand, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2532–2538.
- [4] M.-X. Zhang, P. E. Eaton, R. Gilardi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 422–426; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 401–404.
- [5] Die diastereomeren Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-diene wurden früher mit *syn* und *anti* bezeichnet, obwohl die korrekten stereochemischen Deskriptoren *endo* und *exo* wären (siehe z. B. die Diskussion zur Nomenklatur derartiger tri- und höher oligocyclischer Verbindungen in: H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu, G. Philippoossian, *Chem. Ber.* **1974**, *107*,

- 1971–1987). In Übereinstimmung mit der bisherigen Nomenklatur verwenden wir hier die Deskriptoren *syn* und *anti*.
- [6] H. Ubayama, W.-H. Sun, Z. Xi, T. Takahashi, *Chem. Commun.* **1998**, 1931–1932.
- [7] Dicyclopropylacetylen wurde aus kommerziell erhältlichem Cyclopropylacetylen und 1-Brom-3-chlorpropan über 5-Chlor-1-cyclopropylpent-1-in in Anlehnung an eine publizierte Vorschrift für die Transformation von 1,8-Dichloroct-4-in zu Dicyclopropylacetylen hergestellt. (H. C. Militzer, S. Schömenauer, C. Otte, C. Puls, J. Hain, S. Bräse, A. de Meijere, *Synthesis* **1993**, 998–1012).
- [8] CCDC-636600 (*anti*-**2**), CCDC-631611 (**3**) und CCDC-636599 (**4**) enthalten 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.
- [9] E. S. Pine, A. G. Maki, A. G. Robiette, B. J. Krohn, J. K. G. Watson, T. Urbanek, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 891–897.
- [10] E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3889–3890.
- [11] H.-D. Martin, P. Pföhler, T. Urbanek, R. Walsh, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1415–1421.
- [12] Die gleiche Art von sterischer Überfrachtung führt zur kinetischen Stabilisierung von Tetra-*tert*-butyltetrahedran: G. Maier, S. Pfriem, U. Schäffer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 552–553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 520–521.
- [13] In Dichlormethan bei -100°C begann das Spektrum von **3** eine Linienverbreiterung zu zeigen. Dies kann man zur Abschätzung der maximalen Rotationsbarriere in **3** als 6 kcal mol^{-1} heranziehen. Leider fiel die Verbindung aus Lösungen in Freon-Mischungen aus, wenn man sie unter -100°C kühlte.
- [14] Die DSC-Kurven von *syn*-**2** und *anti*-**2** zeigen tatsächlich signifikante Unterschiede. Während die Kurve von *anti*-**2** bei 225°C einen exothermen Peak zeigt, der wahrscheinlich der Umlagerung von *anti*-**2** in **4** entspricht, offenbart *syn*-**2** einen substantielleren exothermen Peak bei 178°C und zusätzlich einen kleinen exothermen Peak bei 222°C . Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, dass sich *syn*-**2** zuerst zu einem anderen Isomer – möglicherweise Octacyclopropylsemibullvalen – umlagert und dieses dann zu **4** weiterreagiert.
- [15] Für die Cyclovoltammetrie von **3** wurde ein Autolab-Potentiostat mit einer Dreielektrodenzelle (glasartige Kohlenstoffscheibe als Arbeitselektrode, Platindraht als Hilfelektrode, AgCl als Referenzelektrode) genutzt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in einer 1:1-Mischung von Benzol und Acetonitril mit $n\text{Pr}_4\text{NBF}_4$ als Hilfelektrolyt durchgeführt. Das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar wurde als externer Standard verwendet. Bei Vorschubgeschwindigkeiten von 0.01 mV s^{-1} bis 1 V s^{-1} wurde keine zugehörige Reduktionswelle beobachtet.
- [16] Zum σ -elektronenziehenden Effekt von Cyclopropylgruppen siehe: P. von R. Schleyer, V. Buss, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3927–3933.
- [17] L. F. Pelosi, W. T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4311–4312.
- [18] Octacyclopropylcyclooctatetraen (**4**) kann als Nebenprodukt beobachtet werden, wenn der Lampenschacht nicht effizient genug gekühlt wird.