

(1*a*,6*a*,7*a*,8*a*,12*a*,17*a*,18*a*,19*a*)-Heptacyclo[17.3.1.1^{8,12}.0^{5,23}.0^{6,18}.0^{7,17}.0^{16,24}]-tetracosa-5(23),16(24)-dien, ein hyperstabiles Alken

Peter Boldt^{*a}, Detlev Döring^b, Peter G. Jones^{*b}, Holger Köpper^a und Rolf-Stefan Trog^a

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a,
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b,
D-38092 Braunschweig, Germany

Eingegangen am 10. August 1993

Key Words: Alkenes, hyperstable / Hydrogenation, catalytic / Hydrocarbons, concave

(1*a*,6*a*,7*a*,8*a*,12*a*,17*a*,18*a*,19*a*)-Heptacyclo[17.3.1.1^{8,12}.0^{5,23}.0^{6,18}.0^{7,17}.0^{16,24}]-tetracosa-5(23),16(24)-diene, a Hyperstable Alkene

Hydrogenation of the *cis*-photodimer **1** of acenaphthylene yields the title compound **2**, which, though still containing two double bonds, undergoes no further hydrogenation or reaction with bromine for steric reasons. The cyclobutane

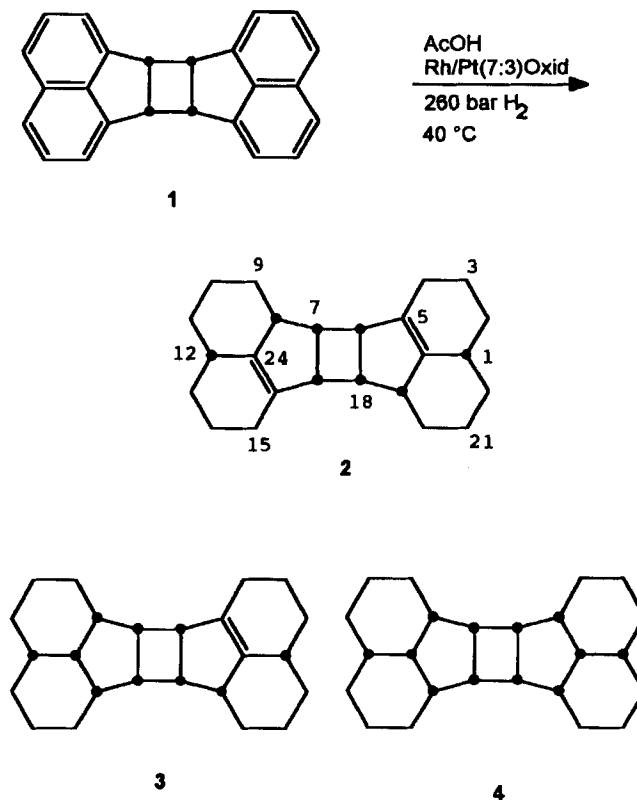
ring of **2** shows strong steric distortions as revealed by X-ray analysis as well as by force-field and semiempirical MO calculations.

1,2-Dihydroxyacenaphthen läßt sich mit dem Nishimura-Katalysator^[1] mit hoher *cis*-Stereoselektivität zu 11,12-Dihydroxy-*c,c,c*-ufolan hydrieren^[2]. *cis*-Stereoselektive Hydrierung des *cis*-Cyclobuta[1,2-*a*:3,4-*a'*]diacenaphthylens (**1**) sollte den Kohlenwasserstoff **4** ergeben, der aufgrund seiner zangenartigen Gestalt zur Aufnahme von Gastmolekülen oder -atomen geeignet sein könnte. Hochdruckhydrierung von **1** bei 40°C lieferte ein Produkt, das noch zwei Doppelbindungen enthält. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigte (Abb. 1), handelt es sich dabei um **2**. Es hatte also auch hier *cis*-stereoselektive Addition des Wasserstoffs stattgefunden.

4 ließ sich auch nicht durch Hydrieren von **2** (MS, $m/z = 320$ [M^+]) bei höherer Temperatur (80°C) gewinnen. Es entstand dabei laut Massenspektrum hauptsächlich ein Produkt, das um sechs Wasserstoffatome reicher war als **2** (GC-MS, $m/z = 326$ [M^+]). Offenbar lassen sich die beiden Doppelbindungen erst nach Hydrogenolyse einer σ -Bindung, wahrscheinlich des Cyclobutanringes, und der damit verbundenen Aufhebung der sterischen Spannungen absättigen. Brom ließ sich ebenfalls nicht an die Doppelbindungen von **2** addieren. Bei **2** handelt es sich demnach um ein hyperstabiles Alken^[3,4], wie auch die durch unsere Kraftfeld-Rechnungen^[5] ermittelten, hohen negativen „olefin strain energies“ (*OS*-Werte^[6]) für die Verbindungspaare 2/3 und 3/4 (*OS* = -21 bzw. -34 kcal/mol) belegen.

$$OS = E_{\text{str. (Olefin)}} - E_{\text{str. (Kohlenwasserstoff)}} \quad (1)$$

OS-Werte lassen sich nach Gleichung (1) berechnen. Negative *OS*-Werte besagen, daß die Spannungsenergie des Olefins geringer ist als die des zugehörigen Kohlenwasserstoffs. Bereits der *OS*-Wert von 2/3 ist ungewöhnlich hoch,



wenn man ihn mit den bisher von Schleyer et al.^[6] beschriebenen Brückenkopf-Olefinen vergleicht. Der *OS*-Wert des Verbindungspaares 3/4 übertrifft alle in dieser Arbeit angegebenen *OS*-Werte.

Auch **2** weist bereits eine starke sterische Spannung ($E_{\text{str}} = 54$ kcal/mol) auf, die sich in der Aufweitung der

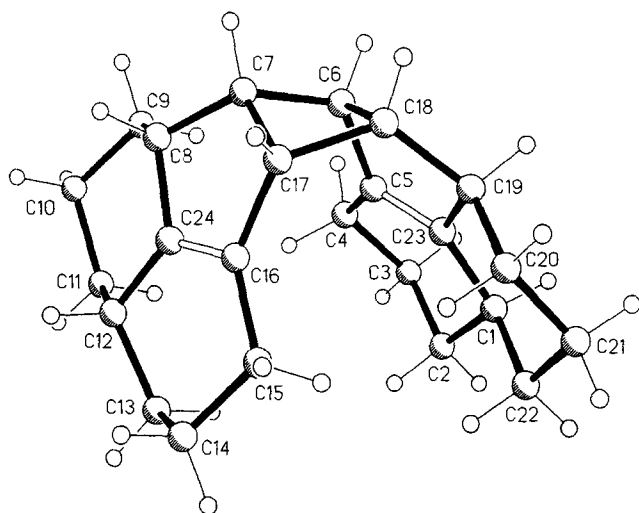


Abb. 1. Das Molekül von 2 im Kristall; Radien sind willkürlich

Tab. 1. Durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte (Standardabweichungen 0.2–0.3 pm) und mit MMX^[9] und AM1^[10] berechnete Bindungslängen [pm] von 2

Bindung	best.	MMX	AM1
C(1)–C(23)	150.0	149.0	148.3
C(1)–C(22)	153.5	153.8	153.0
C(3)–C(4)	153.4	153.8	153.0
C(5)–C(23)	134.1	133.8	135.4
C(6)–C(18)	155.5	156.2	159.5
C(7)–C(8)	152.0	152.6	152.1
C(8)–C(24)	150.6	149.3	149.7
C(9)–C(10)	152.8	153.9	152.6
C(11)–C(12)	153.8	153.8	152.7
C(12)–C(13)	152.4	153.7	152.5
C(14)–C(15)	153.3	153.8	152.5
C(16)–C(24)	133.8	134.0	135.9
C(17)–C(18)	157.5	154.4	154.6
C(19)–C(23)	150.8	149.4	150.5
C(20)–C(21)	153.0	153.9	152.4
C(1)–C(2)	152.8	153.7	152.9
C(2)–C(3)	152.8	153.7	152.5
C(4)–C(5)	150.8	149.8	148.3
C(5)–C(6)	152.5	150.5	149.9
C(6)–C(7)	157.2	155.2	155.0
C(7)–C(17)	156.2	155.8	160.4
C(8)–C(9)	153.0	152.7	151.3
C(10)–C(11)	152.8	154.0	151.1
C(12)–C(24)	150.5	149.9	147.9
C(13)–C(14)	152.5	153.7	151.4
C(15)–C(16)	150.3	149.9	148.4
C(16)–C(17)	152.5	150.9	150.6
C(18)–C(19)	152.4	152.4	152.7
C(19)–C(20)	152.8	152.7	150.6
C(21)–C(22)	152.9	154.0	151.2

Bindungswinkel am Cyclobutanring [C(5)–C(6)–C(7), C(6)–C(7)–C(8), C(16)–C(17)–C(18) und C(17)–C(18)–C(19), 124.5–125.8°, Tab. 2] und der Dehnung der Bindungen C6–C7 und C17–C18 (157.2, 157.5 pm, Tab. 1) widerspiegelt. Laut Allen^[7] beträgt die Standardbin-

Tab. 2. Durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte (Standardabweichungen 0.1°) und mit MMX^[9] und AM1^[10] berechnete Bindungswinkel [°] von 2

Winkel	best.	MMX	AM1
C(23)–C(1)–C(2)	109.89	109.5	110.5
C(2)–C(1)–C(22)	113.67	113.1	112.4
C(2)–C(3)–C(4)	111.66	110.9	111.6
C(23)–C(5)–C(4)	121.55	122.1	121.2
C(4)–C(5)–C(6)	127.25	125.2	127.8
C(5)–C(6)–C(7)	124.82	128.5	125.7
C(8)–C(7)–C(17)	107.41	109.8	105.8
C(17)–C(7)–C(6)	87.27	89.4	88.6
C(24)–C(8)–C(9)	113.51	113.3	114.6
C(10)–C(9)–C(8)	109.49	109.7	111.4
C(10)–C(11)–C(12)	112.10	112.1	110.8
C(24)–C(12)–C(11)	110.89	111.0	109.0
C(12)–C(13)–C(14)	110.61	109.9	110.5
C(16)–C(15)–C(14)	111.81	111.6	110.9
C(24)–C(16)–C(17)	110.93	113.2	110.9
C(16)–C(17)–C(7)	100.22	97.9	101.9
C(7)–C(17)–C(18)	87.05	83.2	88.4
C(19)–C(18)–C(17)	125.79	122.2	127.8
C(23)–C(19)–C(18)	100.86	100.0	102.3
C(18)–C(19)–C(20)	120.04	117.4	118.7
C(22)–C(21)–C(20)	111.47	111.7	113.3
C(5)–C(23)–C(1)	126.15	126.1	126.6
C(1)–C(23)–C(19)	120.36	120.4	119.5
C(16)–C(24)–C(8)	113.47	113.1	113.4
C(23)–C(1)–C(22)	110.47	110.8	109.5
C(1)–C(2)–C(3)	110.12	110.0	110.4
C(5)–C(4)–C(3)	111.62	111.5	111.1
C(23)–C(5)–C(6)	110.76	112.5	110.8
C(5)–C(6)–C(18)	100.29	99.0	102.3
C(18)–C(6)–C(7)	87.39	82.8	88.6
C(6)–C(7)–C(8)	124.88	121.8	128.0
C(7)–C(8)–C(24)	101.10	99.4	103.3
C(7)–C(8)–C(9)	119.25	118.0	118.6
C(9)–C(10)–C(11)	111.24	111.7	113.0
C(13)–C(12)–C(24)	109.44	109.4	111.0
C(11)–C(12)–C(13)	114.29	113.0	112.8
C(13)–C(14)–C(15)	111.61	111.0	111.7
C(15)–C(16)–C(24)	122.20	121.9	121.4
C(15)–C(16)–C(17)	126.55	124.8	127.4
C(16)–C(17)–C(18)	124.50	128.2	125.7
C(6)–C(18)–C(19)	107.48	108.5	106.0
C(6)–C(18)–C(17)	87.40	89.6	89.1
C(20)–C(19)–C(23)	113.59	113.4	115.1
C(19)–C(20)–C(21)	110.22	109.5	111.4
C(1)–C(22)–C(21)	112.08	112.2	110.3
C(5)–C(23)–C(19)	113.42	113.2	113.7
C(16)–C(24)–C(12)	125.66	126.2	125.8
C(12)–C(24)–C(8)	120.86	120.4	120.6

dungslänge für Cyclobutane 154.7 pm; dieser Wert nimmt bei *cis*-1,2-Substitution um etwa 1 pm zu, und erst bei voller Substitution der H-Atome erreicht er Werte um 157–158 pm. Daß der Cyclobutanring in 2 diesen Bereich ohne volle Substitution erreicht, muß der zusätzlichen Spannung durch die anellierte Ringe zugeschrieben werden.

Die starke sterische Spannung ist auch an der Verdrillung des Cyclobutanringes erkennbar. Der Faltwinkel (Diederwinkel zwischen den Ebenen C6–C7–C17 und C6–C18–C17) beträgt 35.1° ^[8]. Dadurch stehen sich die beiden anellierten Ufolen-Ringe nicht gegenüber, wie nach der Symmetrie des Moleküls zu erwarten, sondern sind seitlich versetzt angeordnet (Abb. 1).

In den Tab. 1 und 2 sind aus der Röntgenstrukturanalyse, den Kraftfeldrechnungen^[9] und AM1-Rechnungen^[10] ermittelten Bindungsabstände und Bindungswinkel gegenübergestellt. Die durch Kraftfeldrechnungen ermittelten Bindungslängen und -winkel stimmen wie zu erwarten^[11] recht gut mit den aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten überein, mit Ausnahme der Bindungen und Winkel im Cyclobutanring [$\Delta_{\max} = 2$ pm für C(6)–C(7), $\Delta_{\max} = 4.6^\circ$ für C(18)–C(6)–C(7)]. Die AM1-Bindungslängen stimmen ebenfalls recht gut mit den experimentell bestimmten überein [mit Ausnahme der Cyclobutanbindung C(7)–C(17), $\Delta = 4.2$ pm]. Die Bindungswinkel werden vom AM1-Programm generell etwa gleich gut wiedergegeben, die größten Abweichungen finden sich hier bei den Bindungswinkeln der C-Atome am Cyclobutanring [$\Delta_{\max} 3.0^\circ$, C(6)–C(7)–C(8)].

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, stehen sich die beiden Doppelbindungen aufgrund der Verdrillung des Moleküls ziemlich genau gegenüber, der Abstand beträgt etwa 400 pm. Silber- und Rhodium(III)-Ionen könnten wegen ihres geringen Ionenradius (126 bzw. 68 pm^[12]) und der Neigung zur Ausbildung stabiler Komplexe mit Alkenen für eine Intercalation geeignet sein. Es gelang jedoch nicht, Komplexe von **2** mit Silber- oder Rhodium-Ionen nachzuweisen.

Die Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AM-400, Numerierung der Atome nach Abb. 1, Standards ¹H: TMS intern, ¹³C: CDCl₃, $\delta = 77.05$. Der Protonierungsgrad der C-Atome wurde mit der DEPT-135°-Technik bestimmt. – MS (70 eV), Finnigan MAT 8430. – Schmp. nicht korrigiert.

(1a,6a,7a,8a,12a,17a,18a,19a)-Heptacyclo[17.3.1.1^{8.12}.0^{5.23}.0^{6.18}.0^{7.17}.0^{16.24}]tetracos-5(23),16(24)-dien (**2**): 1.8 g (5.9 mmol) **1** in 700 ml Eisessig (Reinheit >99.95%) wurden mit 90 mg Nishimura-Katalysator^[1] bei 40°C und 260 bar Wasserstoffdruck 72 h hydriert. Der Abdampfdruckstand des Filtrates wurde chromatographiert (Säule 25 × 5 cm, Kieselgel 60 (Fa. Merck), Korngröße 0.063–0.200 mm/Pentan). Die Fraktion der Substanz mit dem *R_f*-Wert = 0.63 [DC, Polygram Sil G/UV₂₅₄ (Fa. Macherey-Nagel), 0.25 mm Kieselgel/Pentan] lieferte beim Eindampfen 700 mg (2.2 mmol, 37%) **2**, farblose Nadeln, Schmp. 104–107°C (Pentan). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.79$ – 0.89 (m, 2H), 0.97 – 1.07 (m, 2H), 1.19 – 1.29 (m, 2H), 1.32 – 1.43 (m, 2H), 1.68 – 1.81 (m, 12H), 1.82 – 1.83 (m, 2H), 1.89 – 1.94 (m, 2H), 2.20 – 2.28 (m, 2H), 2.45 – 2.51 (m, 2H), 3.05 – 3.11 , 3.18 – 3.23 (2 m, 4H, 6-H/17-H und

7-H/18-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 23.4$, 26.3 , 27.7 , 28.5 , 30.6 , 33.2 (CH₂), 36.8 , 44.6 , 48.2 , 50.9 (CH), 133.2 , 142.8 (2 s, C-8/C-19 und C-23/C-24). – MS (70 eV), *m/z* (%): 320 (6) [M⁺], 160 (100), 131 (12), 117 (9), 104 (4). – C₂₄H₃₂ (320.5): ber. C 89.94, H 10.06; gef. C 90.02, H 10.21.

Röntgenstrukturanalyse: Kristalldaten: C₂₄H₃₂, *M* = 320.5, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* = 821.0(2), *b* = 3021.5(7), *c* = 773.9(2) pm, $\beta = 111.62(2)^\circ$, *V* = 1.7847 nm³, *Z* = 4, *D_x* = 1.193 Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ = 71.073 pm, $\mu = 0.066$ mm⁻¹, *F*(000) = 704, *T* = –95°C. – *Datensammlung und -reduktion*: Ein farbloser Block von ca. 0.82 × 0.76 × 0.76 mm wurde in Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel-de Haën) auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz). Bis $2\Theta_{\max} = 55^\circ$ wurden 4353 Reflexe gemessen, von denen 4083 unabhängig (*R*_{int} = 0.013) waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 45 Reflexen im Bereich $2\Theta = 20$ – 23° verfeinert. – *Strukturlösung und -verfeinerung*: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Programm SHELXL-92 anisotrop auf *F*² verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Der endgültige *wR*(*F*²)-Wert für alle Reflexe betrug 0.134, mit einem konventionellen *R*(*F*) von 0.045. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (0.059P)^2 + 0.6942P]$, wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, 217 Parameter; *S* = 1.04; max. $\Delta\rho = 0.002$; max. $\Delta\rho = 0.25 \times 10^{-6}$ e pm⁻³. – Weitere Einzelheiten wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD-400346 angefordert werden.

[1] S. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 1544.

[2] P. Boldt, E. Arensmann, M. Blenkle, H. Kersten, H. Tendler, R.-S. Trog, P. G. Jones, D. Döring, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1147–1157.

[3] W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1891–1900.

[4] W. Luef, R. Keese, *Top. Stereochem.* **1991**, *20*, 231–315.

[5] PCMODEL, Version 4.0, Serena Software, Molecular Modeling Software, Box 3076, Bloomington, USA, **1990**.

[6] A. B. McEwen, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3951–3960.

[7] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1984**, *40*, 64.

[8] Der experimentelle Wert für Cyclobutan beträgt 27° : J. J. P. Stewart, *J. Comp.-Aided Mol. Design* **1990**, *4*, S. 76.

[9] Als Kraftfeldprogramm wurde auch hierfür PCMODEL^[4] verwendet, da es bessere Werte als das MM2-Programm (N. L. Allinger, QCPE-395, **1977**) lieferte. Das MM3-Programm (QCPE, noch ohne Nummer) war nicht für die Berechnung von Vier- und Fünfringen parametrisiert. Das im PCMODEL-Programm verwendete Kraftfeld „MMX“ beruht auf dem MM2-Programm und den π -VESCF-Routinen von MM1 (QCPE-318, N. L. Allinger). Es wurden u. a. Verbesserungen bei den Berechnungen der Bildungswärmen vorgenommen (J. J. Gajewski) sowie die Anzahl der Parameter im Datensatz vergrößert (J. J. Gajewski, K. E. Gilbert).

[10] J. J. P. Stewart, *MOPAC-Programm*, Version 5.0 (QCPE 455); vectorized IBM 3090 version converted by H. Hwung (QCPE 560), **1987**.

[11] R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1991**, S. 83.

[12] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Ed.: R. C. Weast, M. J. Astle), CRC Press, Boca Ration, Florida, USA, 60th ed., **1980**.