

stems, 3 H), 2.11, 2.19, 2.29 (B-Teil eines ABM-Systems, 3 H); $J(AB) = 1$, $J(AM) = 10.5$, $J(BM) = 11.5$ Hz. Aufgrund teilweiser Überlappung wurden nur 12 der erwarteten 15 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet: $\delta = 203.6, 203.5$ (2s, C=O, nur 2 Signale), 45.9, 45.7, 45.6 (3s, spiro-C), 38.0, 37.1, 36.7 (3m, CH_2), 33.3, 32.7 (2m, CH, nur 2 Signale), $-0.7, -0.8$ (2q, SiMe_3 , nur 2 Signale).

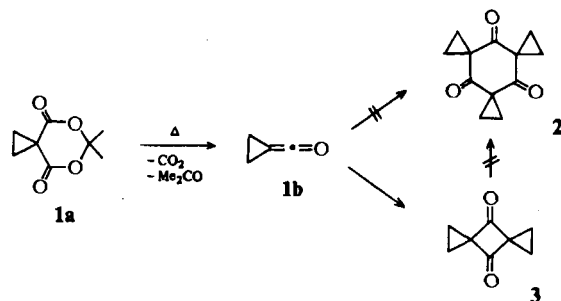
- [5] Das weniger gehinderte Dimer (Me_2Si -Gruppen „anti“, trans) wurde bevorzugt (57%) gebildet, das sterisch meistgehinderte Trimer (Me_2Si -Gruppen „syn“, cis) in geringster Ausbeute (3.1%).
- [6] S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, Part 1*, 2, Wiley, Chichester 1980; D. Seebach in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. 4/4*, Thieme, Stuttgart 1971, S. 174; W. T. Brady, *Tetrahedron* 37 (1981) 2949.

Trispiro[2.1.2.1.2.1]dodecan-4,8,12-trion**

Von H. M. R. Hoffmann*, Angela Walenta, Ulrike Eggert und Dietmar Schomburg

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

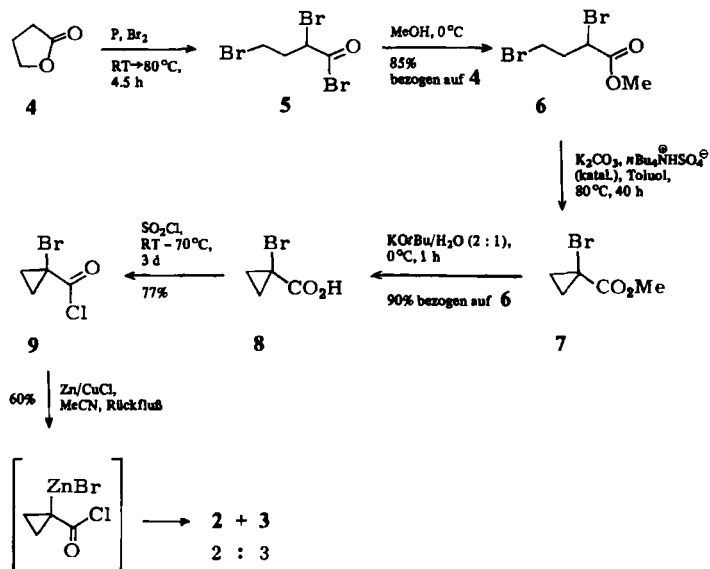
Die Titelverbindung **2** ist ein neues, einfaches und potentiell hochsymmetrisches D_{3h} -Molekül, welches präparatives und theoretisches Interesse verdient. Freies Carbonylcyclopropan **1b**, das nach Brown et al.^[1] durch Blitzthermolyse aus **1a** hergestellt wurde, cyclodimerisiert zum Dispirodiketon **3**. Hinweise auf die Bildung von **2** gibt es nicht^[2a]. Auch konnte **2** nicht durch Behandlung von **3** mit Basen erhalten werden^[3].



Wir vermuten, daß die neuartige Bildung substituierter 1,3,5-Cyclohexantrione aus potentiellen Ketenvorläufern nicht über herkömmliche Ketene abläuft, sondern daß Organometall-Zwischenstufen, wahrscheinlich 1-Chlorformylcyclopropylzink-Verbindungen, auftreten^[2b]. Damit war der Versuch einer direkten dehalogenierenden Cyclotrimerisierung von 1-Bromcyclopropan-carbonsäurechlorid **9** von Interesse.

Die Herstellung von 1-Bromcyclopropan-carbonsäure **8** durch α -Bromierung von Cyclopropan-carbonsäure war nicht erfolgreich^[4]; jedoch kann **8** leicht aus γ -Butyrolacton **4** gewonnen werden. Alle Reaktionen im Schema 1 sind einfach und verlaufen in hoher Ausbeute. So wurden **8** (Fp = $78-80^\circ\text{C}$)^[5] und **9** (Kp = $80^\circ\text{C}/\approx 15$ Torr) in Mengen von 83 bzw. 60 g pro Ansatz hergestellt.

In vorangehenden Experimenten ergab die Dehalogenierung von Derivaten von **9** mit Zink oder Magnesium in Tetrahydrofuran unter vielfach abgewandelten Bedingungen höchstens Spuren (<1%, GC) cyclischer Trimere^[2b]. Interessanterweise lieferte die Dehalogenierung mit Zink-



Schema 1.

Kupfer-Paar in trockenem, siedendem Acetonitril **2** und **3** in 61% Ausbeute im Molverhältnis 2:3. Wir isolierten 1.9 g **2** (Fp = $143-145^\circ\text{C}$) und 1.9 g **3** nach Flüssig-Flüssig-Extraktion der Mutterlauge mit Pentan^[6,7]. **2** ist vergleichsweise lipophil und leicht löslich in CHCl_3 , während **3** polarer ist und z. B. durch Sublimation abgetrennt werden kann.

Unser Verfahren zur Herstellung von **2** ist einfach und effizient. Ähnlich wie **2** ist **3** leicht in Gramm-Mengen erhältlich.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **2**^[8] zeigt, daß die Gegenwart des Trispirocyclopropan-Systems eine drastische Abflachung des sechsgliedrigen Rings bedingt, wie man an den sechs Ringtorsionswinkeln ($-10.9, 14.0, -5.0, -7.3, 10.4, -1.1^\circ$) und deren Absolutsumme von 48.7° erkennt.

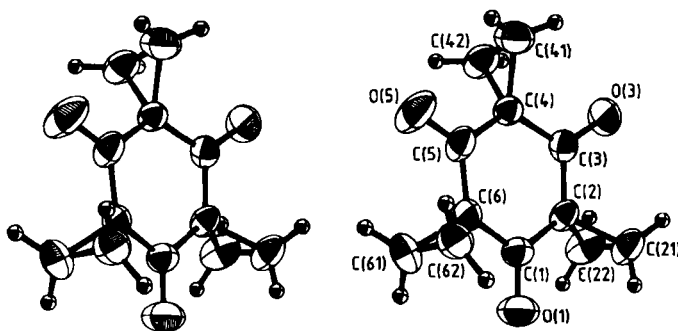


Abb. 1. Stereobild der Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte mittlere Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$], Bereich in Klammern: C-C (intern) 147.5 (146.9–148.2), C-C (Cyclopropyl, vicinal) 153.2 (151.1–154.4), C-C (Cyclopropyl, distal) 144.6 (143.7–145.1), C-O 121.5 (121.4–121.8), C-H 92–99; C-C(O)-C 118.6 (118.4–118.9), C(O)-C-C(O) 120.7 (120.4–120.9), C(H₂)-C-C(H₂) 56.3 (56.3–56.4), Standardabweichungen der Bindungslängen 0.2–0.4 pm, der Bindungswinkel 0.2° .

Das Triketon **10** und das Diketon **11** haben ganz andere Strukturen. Im bootähnlichen **10** beträgt die Summe der Ringtorsionswinkel 192° ^[9] und im sesselähnlichen **11** 272.5° ^[10]. Die sechs Ringtorsionswinkel in Cyclohexan, welches leicht abgeflacht ist, addieren sich zu 336° ^[11] verglichen mit 360° für „ideales“ Cyclohexan. Die höchste Abweichung von der besten Ebene durch den sechsgliedrigen Ring in **2** beträgt nur 8.6 pm; O(5) liegt praktisch in, O(1) und O(3) liegen nur 14 bzw. 26 pm unterhalb bzw.

[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dr. A. Walenta, U. Eggert
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover
Dr. D. Schomburg [*]
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

[*] Röntgen-Strukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

oberhalb dieser Ebene. Die sechs internen Winkel betragen $119.7 \pm 1.2^\circ$ und addieren sich zu 718.1° (120 bzw. 720° in Benzol). Damit sind die sechs Elektronen des C(21)–C(22)-, C(41)–C(42)- und C(61)–C(62)-Cyclopropanrückgrats günstig für eine circumannuläre konjugative Wechselwirkung über die drei Carbonylgruppen plaziert.



Die distalen Cyclopropanbindungen in **2** (mittlere Länge 144.6 pm) gehören zu den kürzesten Einfachbindungen, die bisher in Cyclopropan-Ringsystemen gefunden wurden. Diese Bindungen – soweit sie durch Interaktion mit einem Elektronenpaaracceptor verkürzt werden – liegen gewöhnlich im 145–150 pm-Bereich, während die mittlere Bindungslänge in Cyclopropanderivaten, berechnet anhand von 115 Beispielen, 150.9(2) pm beträgt^[12]. Die Bindungslängen im sechsgliedrigen Ring von **2** sind ebenfalls sehr kurz verglichen mit der Standard-C–C-Bindungslänge von 154 pm oder mit der mittleren Länge der ähnlichen internen C–C-Bindungen (152.1 pm) in **10**.

Eingegangen am 1. April,
ergänzt am 14. Mai 1985 [Z 1247]

- [1] G. J. Baxter, R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4283; siehe auch J. L. Ripoll, *Tetrahedron* 33 (1977) 389.
- [2] a) C. Sabieraj, unveröffentlicht; b) J.-M. Wulff, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 7.
- [3] Die basenkatalysierte Umlagerung gewisser nichtenolisierbarer 1,3-Cyclobutanone in 1,3,5-Cyclohexantrione ist möglich: J. L. E. Erickson, F. E. Collins, Jr., B. L. Owen, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 480; J. L. E. Erickson, G. C. Kitchens, *ibid.* 27 (1962) 460. Allerdings hat **3** vier spiroaktivierte Methylenkohlenstoffatome und erleidet bei der Behandlung mit Nucleophilen wahrscheinlich eine homokonjugierte Michael-Addition.
- [4] Vgl. H. W. Pinnick, Y. H. Chang, S. C. Foster, M. Govindan, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4505; P. M. Warner, D. Le, *ibid.* 47 (1982) 893; E. G. E. Jahngen, D. Phillips, R. J. Kobelski, D. M. Demko, *ibid.* 48 (1983) 2472; I. Reichelt, H.-U. Reissig, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3895; *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 650; L. A. Paquette, C. Blankenship, G. J. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6442.
- [5] a) Herstellung von **8** auf anderem Weg: J. P. Barnier, G. Rousseau, J. M. Conia, *Synthesis* 1983, 915; P. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 32 (1923) 358; b) vgl. auch: L. Fitjer, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1035; wir danken Professor Fitjer für eine Probe von **9**.
- [6] Andere, neuere Anwendungen dieser Technik: H. M. R. Hoffmann, K. Haase, *Synthesis* 1981, 715; H. M. R. Hoffmann, L. Iranshahi, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1174 und dazwischenliegende Publikationen.
- [7] Arbeitsvorschrift: 17.5 g (95 mmol) **9** in 25 mL wasserfreiem Acetonitril wurden in eine Suspension von 18.7 g (0.29 mol) Zink und 0.28 g (2.9 mmol) Kupfer(I)-chlorid in 25 mL Acetonitril, welches vorher auf 40°C erwärmt worden war, eingerührt. Während der Zugabe von **9** erhitze sich die Reaktionsmischung zum Sieden. Die Mischung wurde weitere 30 min zum Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, und die Produkte wurden mit Pentan extrahiert. Säulenfiltration (Silicagel, Pentan) lieferte weiße Kristalle (3.9 g, 61%) von **2** und **3** (molares Verhältnis **2** : **3** = 2 : 3, NMR). Die Hauptmenge an **3** wurde durch Sublimation entfernt, wobei **2** zurückblieb und durch Chromatographie an Silicagel gereinigt wurde. Spektroskopische Daten von **2**: IR (KBr): $\nu = 3120$ (w), 3020 (w) (Cyclopropan-C–H), 1668 (s) (C=O), 1358 (s), 1110 (s) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.98$ (s). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.26$ (6CH_2), 40.68 (3 spiro-C), 202.22 (3 C=O); $^1\text{J}(\text{C,H}) = 169$ Hz.
- [8] Röntgen-Strukturanalyse: $P2_1/c$, $a = 8.550(2)$, $b = 15.665(6)$, $c = 8.408(2)$ Å, $\beta = 118.49(3)^\circ$, $\rho_{\text{het.}} = 1.370$ g cm^{-3} , 1355 beobachtete von 1746 unabhängigen Reflexen [$I \geq 1.25 \sigma(I)$], $R = 0.048$, Syntax-P2₁-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [9] H. M. R. Hoffmann, M. B. Hursthouse, L. New, *Tetrahedron* 37 (1981) 1967.

- [10] H. M. R. Hoffmann, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7449.
- [11] H. R. Buys, H. J. Geise, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2991; R. Bucourt, *Top. Stereochem.* 8 (1974) 159.
- [12] Übersicht: F. H. Allen, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 81.

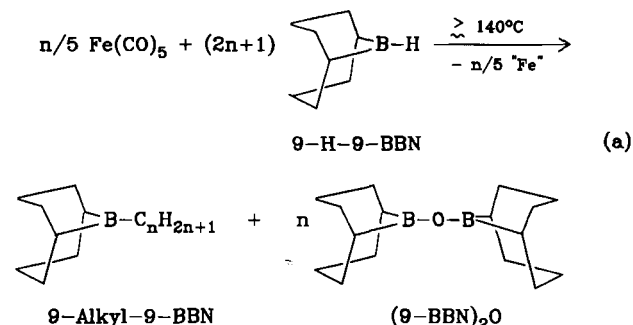
Ein Organobor-Modellsystem der Fischer-Tropsch-Synthese**

Von Roland Köster* und Mohamed Yalpani

Professor Heinz Hoberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit den Anfängen der Fischer-Tropsch-Synthese^[1] gibt es bis heute ausgedehnte Untersuchungen über die Technologie^[2] und den Mechanismus^[3a,c] sowie über gezielte Abwandlungen^[3b] der nach wie vor interessanten C₁-Wachstumsreaktion. Die vielstufige Bildung der Kohlenstoffketten kann jedoch im Gegensatz zu zahlreichen Teilschritten noch nicht mit Modellsystemen eingehend überprüft werden.

Wir berichten hier über eine quantitativ verlaufende^[4] reduktive C₁-Polymerisation von Kohlenmonoxid, das als ein- bis dreikernige Carbonylmetall-Verbindung vorliegt, mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-H-9-BBN)^[5] zu 9-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanen (9-Alkyl-9-BBN). Nach Gl. (a) bilden sich 9-BBN-Derivate mit vorwiegend linearen Alkylresten, die wir bisher bis zum 9-Decyl-9-BBN (n=10) identifizieren konnten.



1 mol Pentacarbonylisen bildet mit ≈ 11 mol 9-H-9-BBN^[6] in z. B. Mesitylen oder *n*-Nonan beim Erwärmen auf $\approx 140^\circ\text{C}$ innerhalb weniger Minuten in stark exothermer Reaktion einen schwarzen Niederschlag, dessen Zusammensetzung z. B. der Summenformel $\text{FeC}_2\text{H}_{3.5}$ entspricht. Bezogen auf 9-H-9-BBN wird dabei ca. ein Äquivalent Gas, bestehend aus $\approx 2/3$ H_2 und $\approx 1/3$ CH_4 , frei. Auch kleine Anteile Ethan ($< 2\%$) sowie Spuren von C₃/C₄-Kohlenwasserstoffen lassen sich nachweisen (MS-Analyse). Aus der Reaktionsmischung gewinnt man eine farblose flüssige Fraktion und einen weißen Feststoff^[7]. Die Flüssigkeit läßt sich gaschromatographisch in zahlreiche 9-Alkyl-9-BBN-Verbindungen trennen, deren Retentionsvolumina und MS-Fragmentogramme mit denen authentischer Proben übereinstimmen. Das feste Produkt ist das Diboroxan $(9\text{-BBN})_2\text{O}$ ^[8], ein Organobor-Äquivalent des bei der Fischer-Tropsch-Synthese entstehenden Was-

[*] Prof. Dr. R. Köster, Prof. Dr. M. Yalpani
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Borverbindungen, 67. Mitteilung. Frau F. Sagheb (Abt. Dr. Schomburg) danken wir für die gaschromatographischen Trennungen und Herrn W. Schmöller (Abt. Dr. Henneberg) für die massenspektrometrischen Messungen. – 66. Mitteilung: R. Köster, S. Penadés-Ullate, W. V. Dahlhoff, *Angew. Chem.* 97 (1985) 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 519.