

zungsprodukten letzterer kein Ethen vorhanden ist, d. h. daß deren Zerfall ohne C-C-Bindungsspaltung erfolgt.

Die Verbindung **2** wurde ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) sowie röntgenstrukturanalytisch (Abb. 1) 117 charakterisiert.

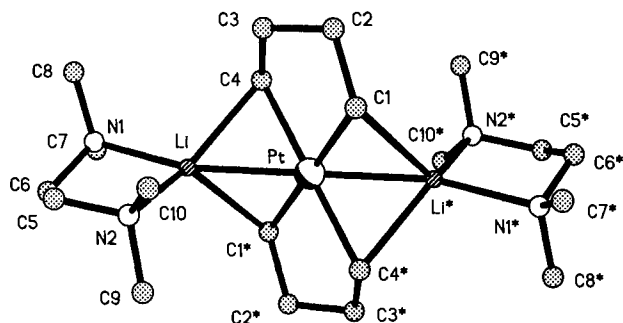


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt-C1 2.114(4), Pt-C4 2.141(4), C1-C2 1.543(7), C2-C3 1.487(7), C3-C4 1.489(7), Pt-Li 2.453(7), Li-C4 2.302(8), Li-C1* 2.455(8), Li-N1 2.136(8), Li-N2 2.100(8); C1-Pt-C4 81.8(2), C1*-Pt-Li 64.5(2), C4-Pt-Li 59.7(2), Pt-C1-C2 110.0(3), C1-C2-C3 110.3(4), C2-C3-C4 109.8(4), Pt-C4-C3 108.9(3), Pt-C4-Li 66.9(2), Pt-Li-N1 161.6(4), Pt-Li-N2 112.6(3).

Das Molekül ist zentrosymmetrisch, wobei das Platinatom das Symmetriezentrum besetzt. Das Zentralatom ist planar von den vier anionischen Zentren C1, C4, C1* und C4* umgeben. Der mittlere Pt-C-Abstand beträgt 2.128 Å, der Neigungswinkel der Achse Li-Pt-Li* gegenüber der Koordinationsebene 44.3(2)°. Die Abstände Li-C4 (2.302(8) Å) und Li-C1* (2.455(8) Å) sind signifikant verschieden und zeigen, daß das Li-Atom mit einem der unmittelbar benachbarten C-Atome stärker wechselwirkt. Dies äußert sich ebenfalls in dem längeren Pt-C4-Abstand. Der kürzere der beiden Li-C-Abstände, Li-C4, ähnelt dem in $(\text{LiCH}_3)_4$ (2.28 Å 181). Die Li-Pt-Abstände betragen 2.453(7) Å und sind damit kleiner als die Summe der Kovalenzradien Pt-Li (2.53 Å). Durch Fixierung je eines tmeda-Liganden an jedem Lithiumatom erhöht sich deren Koordinationszahl auf fünf. Die intensive Wechselwirkung der durch die tmeda-Liganden weitgehend nach außen abgeschirmten Lithiumatome mit dem Bis(butan-1,4-diyl)platin(II)-System trägt anscheinend ebenso zur thermischen Stabilisierung des Komplexes bei wie die Tatsache, daß die Abstände der Wasserstoffatome der tmeda-Liganden vom Platin ≥ 3.5 Å sind, wodurch wahrscheinlich eine den thermischen Zerfall fördernde oxidative Addition von C-H-Gruppen des Diamins an das Pt^{II} -Zentrum, wie sie im Falle der thermischen Zersetzung von Bis(tricyclopentylphosphan)platinacyclopentan (hier sind es C-H-Gruppen der Cyclopentylreste) stattfindet 111 , erschwert wird.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen werden unter Argon ausgeführt.

1: In einem Schlenk-Gefäß werden 35.8 mmol 1,4-Dilithiobutan in 250 mL Diethylether vorgelegt und bei -78°C unter Rühren innerhalb von 0.5 h 6.7 g (17.9 mmol) $[(1.5\text{-cod})\text{PtCl}_2]$ zugegeben. Nun wird das Reaktionsgemisch 2 h bei -40°C gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Lithiumchlorid wird abgetrennt, das hellgelbe Filtrat im Vakuum auf 50 mL eingeeengt und anschließend auf -78°C gekühlt. Die entstandenen farblosen Kristalle werden mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Falls notwendig, kann die Verbindung durch Umkristallisation in Ether gereinigt werden. Man erhält 5.3 g (74.9%) **1** in Form farbloser Kristalle.

2: 2 g **1** werden in 75 mL auf -20°C gekühlten Ether gegeben. Unter Rühren fügt man 3.5 mL TMEDA zu, erwärmt auf 20°C und läßt zur Kristallisation bei

-78°C stehen. Die farblosen Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt und getrocknet. Ausbeute: 2.3 g (82.1%) **2**.

Eingegangen am 24. Oktober 1992 [Z 5644]

- [1] R. Noyori, T. Ishigami, N. Hyashi, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1674–1676.
- [2] A. R. Fraser, P. H. Bird, S. A. Bezman, I. R. Shapley, R. White, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 597–598.
- [3] J. M. Doyle, J. McMeeking, P. Binger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 376–377.
- [4] M. Green, J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, M. Pfeffer, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, P. J. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 306–314.
- [5] P. W. Jolly, C. Krüger, R. Saltz, J. C. Sekutowsky, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, C39–C42.
- [6] A. Borriani, G. Ingrassio, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 275–289.
- [7] P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. II, Academic Press, New York, **1975**.
- [8] G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3373–3374.
- [9] K. C. Bishop, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 461–486.
- [10] N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 449–492.
- [11] T. M. Miller, G. M. Whitesides, *Organometallics* **1986**, *5*, 1473–1480.
- [12] C. G. Biefeld, H. A. Eick, R. H. Grubbs, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2166–2170.
- [13] J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521–6528.
- [14] M. P. Brown, A. Hollings, K. J. Houston, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 786–791.
- [15] A. K. Cheetham, R. J. Puddephatt, A. Zalkin, D. H. Templeton, L. K. Templeton, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2997–2999.
- [16] H.-O. Fröhlich, B. Kosan, B. Müller, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 177–184.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **2** ($\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Li}_2\text{N}_4\text{Pt}$, $M_r = 553.4$): $P1$, $a = 7.799(5)$, $b = 8.673(6)$, $c = 10.264(6)$ Å, $z = 79.59(5)$, $\beta = 86.89^\circ$, $\gamma = 69.86(5)^\circ$, $V = 641(1)$ Å 3 , $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.43$ g cm $^{-3}$, $\mu = 55.37$ cm $^{-1}$, $\lambda = 0.71069$ Å, 3083 gemessene Reflexe, 2917 symmetrienunabhängige Reflexe, alle beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], 124 verfeinerte Parameter, $R = 0.026$, $R_w = 0.031$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$). Restelektronendichte 1.42 e Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56790, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 19.

Perspirocyclopropaniertes [3]Rotan – Ausschnitt aus einem Kohlenstoffnetzwerk mit Spirocyclopropan-Einheiten **

Von Sergei I. Kozhushkov, Thomas Haumann, Roland Boese und Armin de Meijere*

Professor Emanuel Vogel zum 65. Geburtstag gewidmet

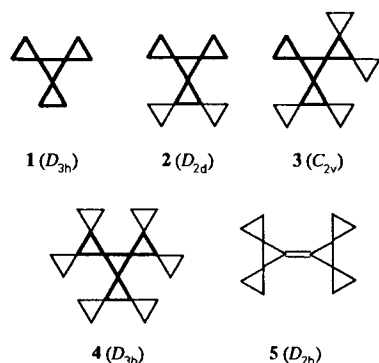
Vor zwanzig Jahren mochte man die Synthese $^{[1,2]}$ des [3]Rotans **1** $^{[3]}$ als den Endpunkt einer Entwicklung hochgespannter Cyclopropanderivate mit ungewöhnlichen strukturellen $^{[4-8]}$ und spektroskopischen Eigenschaften $^{[9]}$ ansehen. Doch zeigen neuere Berichte über verzweigte $[n]$ Triangulane $^{[10]}$ wie **2** $^{[11-13]}$ und **3** $^{[12,13]}$ mit einer [3]Rotan-Unterein-

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. S. I. Kozhushkov
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen

Priv.-Doz. Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. T. Haumann
Institut für Anorganische Chemie der Universität –
Gesamthochschule Essen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Firmen BASF, Bayer, Hoechst und Degussa AG danken wir für Chemikalienpenden. S. I. K. ist der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungstipendium zu Dank verpflichtet.

heit, daß **1** eher als Anfangsglied einer größeren Gruppe von sternförmig verzweigten Kohlenwasserstoffen mit lauter spirocyclisch verknüpften Dreiringen anzusehen ist. Dementsprechend beschreiben wir hier mit dem perspirocyclopropanierten [3]Rotan **4**^[14], einem D_{3h} -symmetrischen [10]Triangulan^[10], auch nur einen weiteren Zwischengipfel auf dem möglichen Weg zu höheren Zielen.

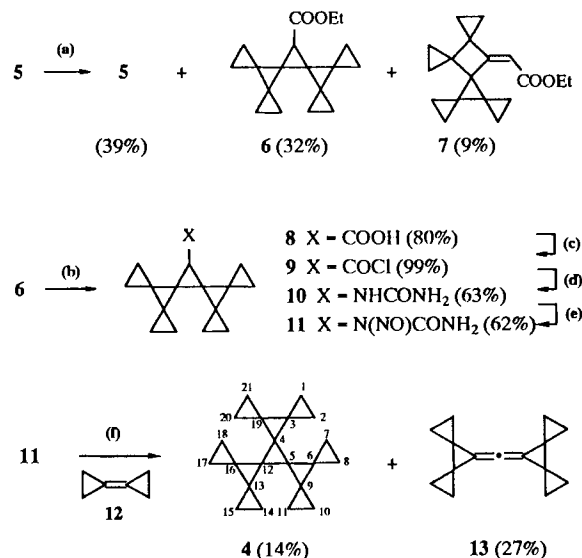


Ausgangsmaterial auf der erfolgreichen Route^[15] zu **4** (Schema 1) war das kürzlich beschriebene Bi(dispiro[2.0.2.1]-heptyliden) **5**^[12]. Dessen Cyclopropanierung mit zwei Äquivalenten Ethyldiazoacetat in Gegenwart von Dirhodiumtetraacetat^[18] lieferte neben dem gewünschten Carbonsäureester **6**^[19] (32%) noch 9% des Umlagerungsprodukts **7**^[20]. Die Produkte **6** und **7** konnten durch Chromatographie an Kieselgel getrennt werden. Die Hydrolyse des Esters **6** lieferte die entsprechende Säure **8** (80% Ausbeute), die mit Thionylchlorid in das Säurechlorid **9** (99%) überführt wurde. Daraus wurde analog der Synthese von *N*-Nitroso-*N*-cyclopropylharnstoff^[21] mit 39% Ausbeute der Nitrosoharnstoff **11** erhalten. Der entscheidende Schritt – die in-situ-Erzeugung des Diazo[7]triangulans aus **11** – wurde mit zehn Äquivalenten festem Natriummethylalkoholat bei 0 °C^[22] in Bicyclopropyliden **12** (großer Überschuß)^[23] durchgeführt.

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten wichtiger neuer Verbindungen [16]. NMR-Spektren: CDCl_3 , 250 MHz (^1H); 62.9 MHz (^{13}C , zusätzlich DEPT).

| |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4 : Weißer Feststoff, Fp = 200–201 °C. – ^1H -NMR: δ = 0.69, 0.75 (AA'BB', 24 H); ^{13}C -NMR: δ = 6.52 (12 CH_2), 18.24 (6 C), 28.82 (3 C); hochauflösendes MS: m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}$ ($M^+ + \text{NH}_4$), 294.4601, gef. 294.4374 (100%). |
| 6 : Weißer Feststoff, Fp = 80–82 °C. – ^1H -NMR: δ = 0.52–0.63 (m, 2H), 0.63–0.91 (m, 12H), 0.91–1.0 (m, 2H), 1.22 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 2.09 (s, 1H), 4.05 (q, J = 7.0 Hz, 2H); ^{13}C -NMR: δ = 3.51, 4.98, 6.64, 6.99 (2 CH_2), 14.08 (CH_3), 25.59 (CH), 59.88 (CH_2), 18.07, 18.49 (2 C), 172.49 (C). |
| 7 : Weißer Feststoff, Fp = 66–68 °C. – ^1H -NMR: δ = 0.05–0.12 (m, AB, J = 5.0 Hz, 2H), 0.45–0.54 (m, 2H), 0.64–0.73 (m, 4H), 0.75–0.87 (m, 4H), 0.95–1.05 (m, 4H), 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 4.11 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 5.20 (s, 1H); ^{13}C -NMR: δ = 2.78, 4.12, 6.23, 14.36 (2 CH_2), 14.57 (CH_3), 26.45 (2 C), 29.60, 31.99, 39.10, 165.33, 175.55 (C), 59.27 (CH_2), 104.11 (CH). |
| 8 : Weißer Feststoff, Fp = 204–206 °C (Zers.). – ^1H -NMR: δ = 0.53–0.62 (m, 2H), 0.67–0.76 (m, 6H), 0.76–0.93 (m, 6H), 1.01–1.10 (m, 2H), 2.03 (s, 1H), 10.50 (s, 1H); ^{13}C -NMR: δ = 3.33, 5.11, 6.69, 7.06 (2 CH_2), 25.39 (CH), 18.08, 18.65, 32.46 (2 C), 179.68 (C). |
| 9 : Klares Öl. – ^1H -NMR: δ = 0.58–0.71 (m, 4H), 0.71–0.79 (m, 8H), 1.12–1.29 (m, 4H), 2.55 (s, 1H); ^{13}C -NMR: δ = 3.42, 5.35, 6.70, 7.30 (2 CH_2), 18.23, 19.05, 36.34 (2 C), 36.10 (CH), 172.42 (C). |
| 10 : Weißer Feststoff, Fp = 176–178 °C (Zers.). – ^1H -NMR: δ = 0.60–1.12 (16H), 2.93 (s, 1H), 4.70 (s, 1H), 4.79 (s, 2H); ^{13}C -NMR: δ = 3.76, 4.48, 6.55, 6.79 (2 CH_2), 17.54, 18.70, 28.71 (2 C), 34.03 (CH), 160.62 (C). |
| 11 : Gelber Feststoff, Fp = 124–125 °C (Zers.). – ^1H -NMR: δ = 0.55–1.15 (m, 16H), 3.21 (s, 1H), 5.20 (s, 2H); ^{13}C -NMR: δ = 5.04, 6.13, 6.59, 6.71 (2 CH_2), 18.72, 19.29, 29.54 (2 C), 36.12 (CH), 175.14 (C). |
| 13 : Weißer Feststoff. – ^1H -NMR: δ = 0.97, 1.18 (AA'BB', 16H); ^{13}C -NMR: δ = 8.38 (8 CH_2), 20.99 (4 C), 95.27 (2 C), 165.02 (C). |

Das perspirocyclopropanierte [3]Rotan **4** konnte von dem Allen **13**^[19] (vgl.^[15]) durch Chromatographie an Kieselgel getrennt und mit 14% Ausbeute isoliert werden.



Schema 1. a) 2 Äquiv. $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$, CH_2Cl_2 , $\{[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2\}$ (1 Mol-%), 0 °C, 12 h. b) 1.2 Äquiv. NaOH , H_2O , 100 °C, 6 h. c) SOCl_2 , 80 °C, 2 h. d) 1) NaN_3 , Me_2CO , 0 °C, 2 h; 2) C_6H_6 , 80 °C, 2 h; 3) NH_3 , 5 °C. e) N_2O_4 , 0 °C, 2 h. f) 10 Äquiv. NaOMe , 0 °C, 10 h.

4 fiel bei langsamem Eindampfen einer verdünnten Lösung in Ethanol in Kristallen an, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 1)^[24]. Ein Vergleich der Strukturparameter von **4** (gemittelt über D_{3h} -Symmetrie) mit denjenigen von **1**^[4c], **2**^[8b, 11] und **3**^[12] zeigt einerseits die bei verzweigten Triangulanan^[18a, c] bekannten Effekte: die Längenunterschiede zwischen den distalen (1.525 (**1**), 1.532 (**2**), 1.516 und 1.512 (**3**), 1.529 Å (**4**)) und proximalen (1.477 (**1**), 1.483 (**2**), 1.475 und 1.472 (**3**), 1.481 Å (**4**)) Bindungen in den äußeren Cyclopropanringen sowie die Verkürzung aller C-C-Bindungen in den trispiroanellierten Ringen (für die zentralen Ringe: 1.475 (**1**), 1.477 und 1.481 (**2**), 1.471 und 1.483 (**3**), 1.484 Å (**4**))^[4c, 8b, 11, 12]. Die Ursache dafür liegt in

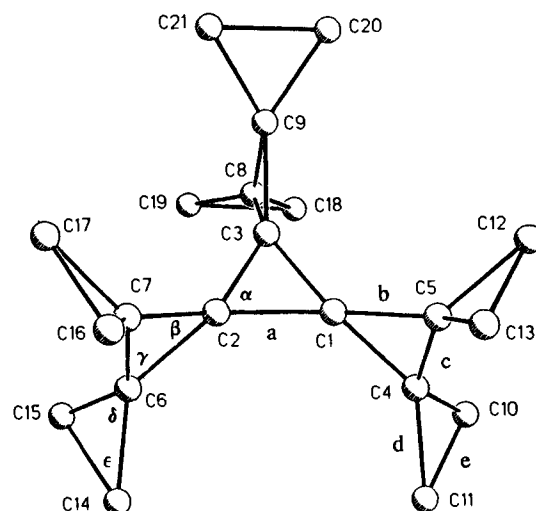


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Die Numerierung in dieser Abbildung stimmt nicht mit der systematischen Numerierung nach der IUPAC-Nomenklatur überein. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (gemittelt über D_{3h} -Symmetrie): a = 1.484(1), b = 1.479(1), c = 1.476(2), d = 1.481(1), e = 1.529(1); α = 60.0(1), β = 59.9(1), γ = 60.1(1), δ = 62.2(1), ϵ = 58.9(1).

den mit einer erhöhten Winkelspannung einhergehenden Hybridisierungsänderungen^[4c, 12, 25]. Soweit lassen sich also die Bindungslängen in verzweigten $[\eta]$ Triangulanan mit einem empirischen Inkrementsystem^[26] abschätzen. Andererseits sind die Bindungen im zentralen Dreiring von **4** mit 1.484 Å bei einer Standardabweichung von 0.001 Å signifikant länger als die im zentralen Ring von **[3]Rotan 1** mit 1.475(2)^[4c]. Dies könnte auf eine zusätzliche elektronische Wechselwirkung zwischen den sechs äußeren und dem zentralen Dreiring im Sinne einer Spirokonjugation^[27] zurückzuführen sein.

Beim Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von **1–4** fällt auf, daß mit **1** zwei zusätzlich spiroanellierte Dreiringen am [3]Rotan **1** die Signale der zentralen C-Atome nach tieferem Feld verschoben werden: $\delta = 18.3$ für **1**^[1a], 23.1 für **2**^[11–13], 25.9 für **3**^[12] und 28.8 für **4**^[28].

Besonders bemerkenswert ist die hohe thermische Stabilität des D_{3h} -[10]Triangulans **4**. Obwohl mit mindestens 1130 kJ mol⁻¹[29] stärker gespannt als Cuban^[30], ist **4** bei seinem Schmelzpunkt (200–201 °C) auch längere Zeit völlig stabil. Wie die DSC-Kurve^[31] zeigt, tritt eine thermische Umwandlung oder Zersetzung erst oberhalb 250 °C ein. Von der Stabilität her gesehen dürften demnach höhere Aggregate von Spiropentaneinheiten kein Problem sein. Wie Modellrechnungen zeigen, können vier Spirocyclopropan-Einheiten ohne wesentliche Winkelverzerrung zu einem cyclischen [8]Triangulan verknüpft werden; zwei wiederum durch vier Dreiringbrücken spiroverknüpfte [8]Triangulane bilden eine Art Cuban ([20]Triangulan) und fünf derartige Cuban können über gemeinsame Dreiecksflächen ringförmig miteinander verbunden werden (Abb. 2). Man kann sich daher vorstellen,

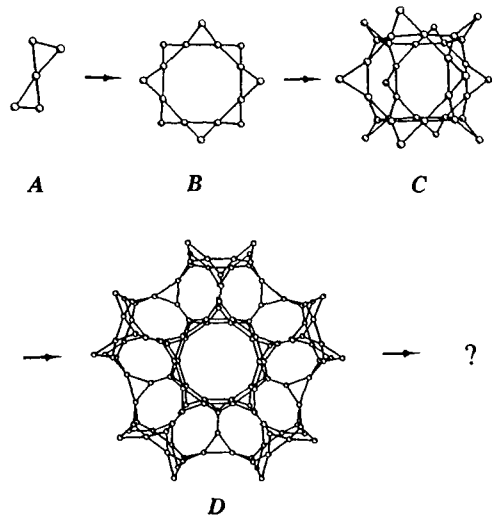


Abb. 2. *A*: Spiropentan C_5H_8 . *B*: [8]Cyclotriangular $C_{16}H_{16}$. *C*: [20]Triangular $C_{36}H_{24}$. *D*: [80]Triangular $C_{135}H_{60}$.

daß auch ein Kohlenstoffnetzwerk aus lauter spiroverknüpften Dreiringen aufgebaut werden kann^[32]. Inwiefern sich derartiges realisieren läßt, ist eine andere Frage.

Eingegangen am 23. November 1992 [Z 5697]

- [3] Systematischer Name von [3]Rotan: Trispiro[2.0.2.0.2.0]nonan.
- [4] a) C. Pascard, T. Prange, A. de Meijere, W. Weber, J.-P. Barnier, J.-M. Conia *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 425; b) T. Prange, C. Pascard, A. de Meijere, U. Behrens, J.-P. Barnier, J.-M. Conia, *Nouv. J. Chim.* **1980**, 4, 321; c) R. Boese, T. Miebach, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1743.
- [5] a) M. Randić, L. Kumar, *J. Mol. Struct.* **1975**, 26, 145; b) M. Randić, L. Jakab, *Croati. Chim. Acta* **1970**, 42, 425; c) K. Kovačević, Z. B. Maksić, A. Moguš, *ibid.* **1979**, 52, 249; d) Z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić, K. Rupnik, *ibid.* **1984**, 57, 1295.
- [6] a) S. P. Zil'berg, A. I. Ioffe, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1983**, 261; *Acad. Sci. USSR Bull. Chem. Sci.* **1983**, 32, 228; b) A. I. Ioffe, V. A. Svyatkin, O. M. Nefedov, *ibid.* **1987**, 801 bzw. **1987**, 36, 727.
- [7] K. Rasmussen, C. Tosi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1985**, 121, 233.
- [8] a) D. S. Yufit, S. I. Kozhushkov, K. A. Lukin, A. de Meijere, Yu. T. Struchkov, N. S. Zefirov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1991**, 320, 357; b) S. I. Kozhushkov, D. S. Yufit, K. A. Lukin, A. de Meijere, R. Boese, Yu. T. Struchkov, N. S. Zefirov, *ibid.* **1991**, 320, 104; c) D. S. Yufit, K. A. Lukin, S. I. Kozhushkov, Yu. T. Struchkov, N. S. Zefirov, *ibid.* **1991**, 320, 653.
- [9] R. Gleiter, R. Haider, J.-M. Conia, J.-P. Barnier, A. de Meijere, W. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 130.
- [10] Zur Erklärung der Bezeichnung [n]Triangulane siehe: a) N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, T. S. Kuznetsova, O. V. Kokoreva, K. A. Lukin, B. I. Ugrak, S. S. Tratch, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7702; b) K. A. Lukin, S. I. Kozhushkov, A. A. Andrievsky, B. I. Ugrak, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6176.
- [11] N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, B. I. Ugrak, K. A. Lukin, O. V. Kokoreva, D. S. Yufit, Yu. T. Struchkov, S. Zoellner, R. Boese, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 701.
- [12] a) S. Zöllner, H. Buchholz, R. Boese, R. Gleiter, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1518; b) S. Zöllner, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1991**.
- [13] K. I. Lukin, S. I. Kozhushkov, A. A. Andrievsky, B. I. Ugrak, N. S. Zefirov, *Mendeleev Commun.* **1992**, 51.
- [14] Systematischer Name: Nonaspiro[2.0.0.02.0.2.0.0.0.2.0.2.0.0.0.2.0]henicosan.
- [15] Vier weitere versuchte Wege führten nicht zu 4: 1) In situ erzeugtes 7-Diazodispiro[2.0.2.1]heptan reagierte nicht mit 5, wohl aber mit Bicyclopropylen 12. In Gegenwart von 5 entstand lediglich Bis(cyclopropylen)methan, in Gegenwart von 12 dagegen das Cyclopropanierungsprodukt 2 (28% Ausbeute). 2) Das Alken 5 reagierte nicht mit 1-Chlor-1-(2-alkoxyethyl)carben analog Lit. [11]. 3) Das Dibromcarbenaddukt von 5 wurde zwar mit 94% Ausbeute erhalten, doch wurde das durch dessen Behandlung mit Methyllithium in Gegenwart von Bicyclopropylen 12 [17] gebildete Carbenoid von diesem nicht abgefangen [16], sondern über das entsprechende Carben lediglich zum Allen 13 ringgeöffnet. 4) Die Reaktion von 6 mit Ethylmagnesiumbromid/Titanetetraisopropylalkoholat nach Kulinkovich ergab zwar das entsprechende (1'-Hydroxycyclopropyl)derivat (93% Ausbeute) [17], doch ließ dieses sich nicht in das Bromid überführen, womit die Voraussetzung für eine Eliminierung und nachfolgende weitere Cyclopropanierung nicht erfüllt war.
- [16] Vgl. M. Bertrand, A. Tubul, C. Ghiglione, *J. Chem. Res. (Synop.)* **1983**, 250; *(M)* **2274**.
- [17] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Spaeth, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, im Druck, zit. Lit.
- [18] a) A. J. Hubert, A. F. Noels, A. J. Anciaux, P. Teyssie, *Synthesis* **1976**, 600; b) M. P. Doyle, D. van Leusen, W. H. Tamlyn, *ibid.* **1981**, 787.
- [19] Alle neuen Verbindungen wurden mit spektroskopischen Methoden, durch Elementaranalyse und/oder Kristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert. Die Kristallstrukturanalyse des „Kopf-Kopf“-Dimers von 13 wurde in Moskau durchgeführt (Dr. D. S. Yufit, Nesmeyanov-Institut für elementorganische Verbindungen, Moskau).
- [20] Das Umlagerungsprodukt 7 deutet darauf hin, daß zum Teil eine 1,3-dipolare Cycloaddition von Ethyldiazoacetat an 5 stattgefunden hat. Vgl. L. Fitjer, D. Wehle, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1061 und dort Zit. [1b].
- [21] W. Kirmse, H. Schütte, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1674.
- [22] Analog der Spirocyclopropanierung von Cyclopropylen(dispiro[2.0.2.1]-heptylen)methan zu 5 mit in situ erzeugtem Diazoacyclopropan. Vgl. [12].
- [23] Dabei war hilfreich, daß eine neue dreistufige Synthese 12 im Multigramm-Maßstab bequem zugänglich gemacht hat. Vgl. [17].
- [24] Strukturbestimmung von 4: Diffraktometer Nicolet R 3m/V, 2λ(MoK_α), Graphitmonochromator, ω-Scan, 3° ≤ 2θ ≤ 57°, Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS). Kristalldimensionen: 0.5 × 0.4 × 0.25 mm³, Raumgruppe P2₁/n, Z = 4, T = 120 K. Zelldimensionen a = 9.559(2), b = 14.473(3) Å, c = 12.268(3) Å, α = γ = 90°, β = 94.59(2)°. 4103 unabhängige Intensitäten, davon 2886 beobachtet (F₀ ≥ 4σ(F)), 286 Parameter zur Strukturverfeinerung, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, R = 0.051, R_w = 0.054. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320 568, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [25] M. Eckert-Maksić, S. Zöllner, W. Göthling, R. Boese, L. Maksimović, R. Machinec, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1591, zit. Lit.
- [26] a) F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 81; b) K. A. Lukin, S. I.

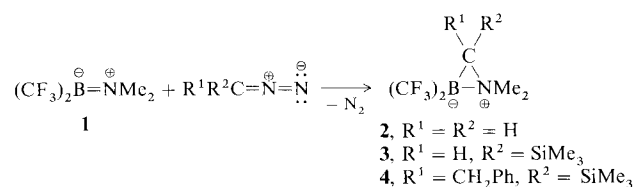
- Kozhushkov, N. S. Zefirov, D. S. Yufit, Yu. T. Struchkov, *ibid.* **1992**, im Druck.
- [27] Vgl. a) H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5208; b) H. Dürr, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 559.
- [28] Mit $\delta = 28.8$ sind die Signale für **4** stärker tieffeldverschoben als diejenigen aller anderen unsubstituierten [n]Triangulane. Vgl. K. A. Lukin, S. I. Kozhushkov, N. S. Zefirov, *Magn. Res. Chem.* **1991**, 29, 774.
- [29] Unter der üblichen Annahme einer Additivität der Spannungsenergien sämtlicher Untereinheiten (vgl. [6, 10a]) dürfte die Gesamtspannungsenergie von **4** mindestens das Zehnfache der Spannungsenergie von Cyclopropan sein.
- [30] G. W. Griffin, A. P. Marchand, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 997, zit. Lit.; P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1421.
- [31] DSC = Differential Scanning Calorimetry. Wir danken Frau A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr, für die Ausführung der DSC-Messung.
- [32] Der Aufbau eines Netzwerks aus Spiropentaneinheiten ist bisher nicht konzipiert worden. Vgl. F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1101.

BNC-Isostere des Cyclopropan und ein borylierter Diazoester aus Diazoverbindungen und (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran**

Von Andreas Ansorge, David J. Brauer, Hans Bürger*, Thomas Hagen und Gottfried Pawelke

Professor Dietrich Mootz zum 60. Geburtstag gewidmet

Der elektronenziehende Effekt der CF_3 -Gruppen verleiht der BN-Bindung von (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)boran **1** eine Reaktivität, die von der anderer Aminoborane^[1] deutlich abweichen kann. Verbindung **1** addiert zwar, wie andere Aminoborane auch, H-acide Verbindungen wie Halogenwasserstoffe und H_2O ^[2], darüber hinaus ist **1** aber, wie die isosteren Alkene, zu [2+2]-Cycloadditionen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten^[3], [2+4]-Cycloadditionen mit Dienen und Enonen^[4] sowie zu En-Reaktionen mit Carbonylverbindungen und Nitrilen^[5] befähigt. So lag es auf der Hand, auch eine Reaktivität von **1** gegenüber Carbenquellen zu erwarten, und wir untersuchten deshalb seine Reaktion mit Diazomethan und zwei Derivaten. Hierbei fanden wir, daß sich **1** mit Diazolalkanen $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ leicht und mit guten Ausbeuten zu den neuartigen Azoniaboratacyclopropanen **2–4** umsetzt.



Die Produkte **2–4** sind sublimierbar und bis ca. 90 °C stabil. Ihre Konstitution folgt aus den NMR-Spektren (Tabelle 1). Für **4** haben wir eine Kristallstrukturuntersuchung^[6] durchgeführt. Diese zeigt (Abb. 1), daß im Dreiring die bisher kürzeste B-N-Bindung zwischen vierfach koordinierten Bor- und Stickstoffatomen vorliegt^[4]. Zwischen den

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2–5** [a].

| |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2 : $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.01$ (s, 2H; CH_2), 2.78 (s, 6H; CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 40.7$ (breit), 47.18 (sept, $^4J(\text{C},\text{F}) = 2.1$ Hz); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -16.3$ (sept, $^2J(\text{B},\text{F}) \approx 30$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -59.4$ (q, $^2J(\text{F},\text{B}) \approx 30$ Hz); IR (Gas): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1140, 1100$ (C–F). |
| 3 : $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.20$ (s, 9H; CH_3), 1.35 (s, 1H; CH), 2.82 (s, 3H; CH_3), 2.84 (s, 3H; CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = -0.15$ (q, $^5J(\text{C},\text{F}) = 1.7$ Hz), ≈ 44.4 (breit), 45.46 (q, $^4J(\text{C},\text{F}) = 2.6$ Hz), 50.14 (q, $^4J(\text{C},\text{F}) = 2.4$ Hz); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -15.3$ (sept, $^2J(\text{B},\text{F}) \approx 34$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -57.3$ („d“), -60.5 („d“); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1108, 1085$ (C–F). |
| 4 : $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.08$ (s, 9H; CH_3), 2.83 (s, 3H; CH_3), 3.00 (s, 3H; CH_3), 3.30 (d, 16.6 Hz, 1H; CH_2), 3.54 (d, 16.6 Hz, 1H; CH_2), 7.20–7.33 (m, 5H; C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 2.64$ (q, $^5J(\text{C},\text{F}) = 1.9$ Hz), 34.65 (q, $^4J(\text{C},\text{F}) = 2.1$ Hz), 43.27 (q, $^4J(\text{C},\text{F}) = 2.4$ Hz), 47.94 (q, $^4J(\text{C},\text{F}) = 2.8$ Hz), ≈ 50.5 (breit), 126.4(s), 128.1(s), 128.6(s), 138.1(s); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -14.2$ (s); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -55.7$ (s), -56.1 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1100, 1076$ (C–F). |
| 5 : $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.31$ (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H; CH_3), 2.78 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.6$ Hz, 6H; CH_3), 4.22 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, 2H; CH_2), 7.18 ((breit), 1H; NH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 14.69$ (s), 40.50 (sept, $^4J(\text{C},\text{F}) = 1.4$ Hz), ≈ 44.9 (breit), 62.06(s), 133.18 (q,q $^1J(\text{C},\text{F}) = 306$ Hz, $^1J(\text{C},\text{B}) = 78$ Hz), 172.04 (s); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -8.4$ (s); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -63.8$ (q, $^2J(\text{B},\text{F}) \approx 33$ Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2100$, (C=N=N); 1650, (C=O); 1091, (C–F). |

[a] $^1\text{H-NMR}$: 250 MHz, CDCl_3 , 25 °C, $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.27$; $^{13}\text{C-NMR}$: 62.9 MHz, **2–4**: CDCl_3 , 25 °C, $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.0$, **5**: CD_3CN , 25 °C, $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.30$; $^{11}\text{B-NMR}$: 25.52 MHz, CDCl_3 , 25 °C, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ extern; $^{19}\text{F-NMR}$: 84.67 MHz, CDCl_3 , 25 °C, CFCl_3 .

Ringsubstituenten treten mehrere kurze Kontakte auf, in deren Folge trotz der kleinen Winkel im Dreiring die gegenüberliegenden exocyclischen Valenzwinkel den Tetraederwert unterschreiten. Die Substituentenebenen B, C(1), C(2) und C, C(5), Si halbieren nicht die entsprechenden Winkel im Dreiring, sondern sind als Folge sterischer Wechselwirkungen zwischen den B- und C-Substituenten um 9.5(5)° bzw. 8.3(5)° in Richtung auf die NMe_2 -Gruppe gedreht. Die-

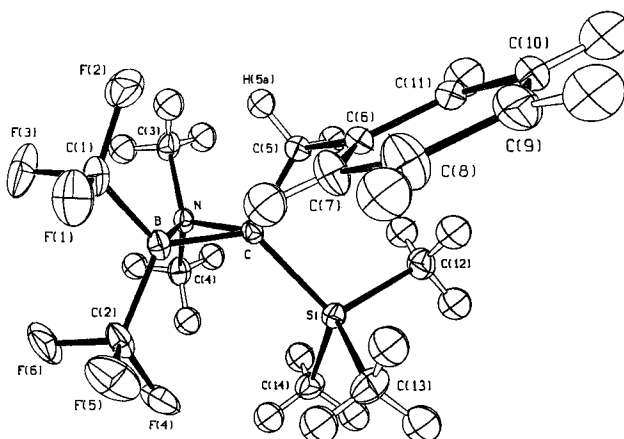


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (perspektivische Darstellung). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] mit Standardabweichung in Klammern: B–C 1.595(5), B–N 1.560(5), B–C(1) 1.614(6), B–C(2) 1.609(6), C–N 1.567(4), C–C(5) 1.540(5), C–Si 1.941(3), N–C(3) 1.493(4), N–C(4) 1.477(4); C–B–N 59.2(2), C(1)–B–C(2) 107.9(3), B–C–N 59.1(2), C(5)–C–Si 108.3(2), B–N–C 61.3(2), C(3)–N–C(4) 107.8(3)

se Spannung wirkt sich auf die Abstände im Dreiring unterschiedlich aus. Während die N–C-Bindung 0.08(1) Å länger als der mittlere N– CH_3 -Abstand ist, ist die B–C-Bindung mit 1.595(5) Å die bisher kürzeste in einem $(\text{CF}_3)_2\text{B}$ -haltigen Ringsystem (B– CH_2 in 1,1,4,5-Tetramethyl-2,2-bis(trifluormethyl)-1-azonia-2-borata-4-cyclohexen: 1.599(3) Å^[4]). Auffallend sind die Ähnlichkeit der Längen unterschiedlicher Bindungen im Dreiring sowie daß die Si–C-Bindung 0.072(7) Å länger ist als der mittlere Si– CH_3 -Abstand.

[*] Prof. Dr. H. Bürger, Dipl.-Chem. A. Ansorge, Prof. Dr. D. J. Brauer, Dipl.-Chem. T. Hagen, Dr. G. Pawelke
Anorganische Chemie, FB 9 der Universität-Gesamthochschule
Postfach 100127, W-5600 Wuppertal 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.