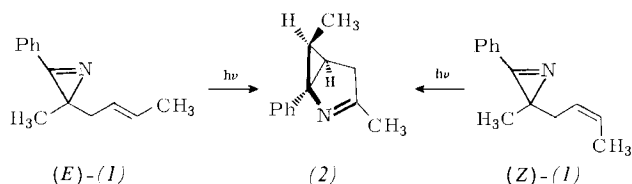


- [1] a) B. Giese, J. Meister, Angew. Chem. 89, 178 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 178 (1977); b) T. Caronna, A. Citterio, M. Ghirardini, F. Minisci, Tetrahedron 33, 793 (1977).  
 [2] F. Minisci, Top. Curr. Chem. 62, 1 (1976); A. Citterio, F. Minisci, O. Porta, G. Sesana, J. Am. Chem. Soc. 99, 7960 (1977).  
 [3] Übersicht in I. Fleming: Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions. Wiley, New York 1976.  
 [4] B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977).  
 [5] B. Giese, J. Meister, Chem. Ber. 110, 2588 (1977); B. Giese, W. Zwick, Angew. Chem. 90, 62 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 66 (1978). Nur mit  $\alpha$ -Methylstyrol entstehen aus dem Addukt-Radikal (2) neben dem H-Einfangsprodukt (3) die Disproportionierungs- und O<sub>2</sub>-Einfangsprodukte, was bei der Berechnung der relativen Reaktivitäten berücksichtigt wurde.  
 [6] Der  $k_{10}/k_{11}$ -Wert von 1.1 für das Styrol/ $\alpha$ -Methylstyrol-Konkurrenzsyste-  
 m zeigt, daß die sterische Abschirmung durch einen Methylsubstituenten am benachbarten vinyli-  
 schen C-Atom die Addition von Cyclohexyl-Radikalen nur unwesentlich beeinflusst. Für die Regioselektivität radikalischer Additionen ist dagegen der sterische Effekt einer Methylgruppe von großer Bedeutung: B. Giese, J. Meixner, Tetrahedron Lett. 1977, 2779. Tabelle 1 enthält ab Fumarodinitril Alkene, die am angegriffenen Kohlenstoffatom eine CN- oder C(O)O-Gruppe aufweisen; obwohl der sterische Effekt dieser Gruppen recht klein ist, sollten die Reaktivitätswerte ohne eine solche Abschirmung etwas größer sein.

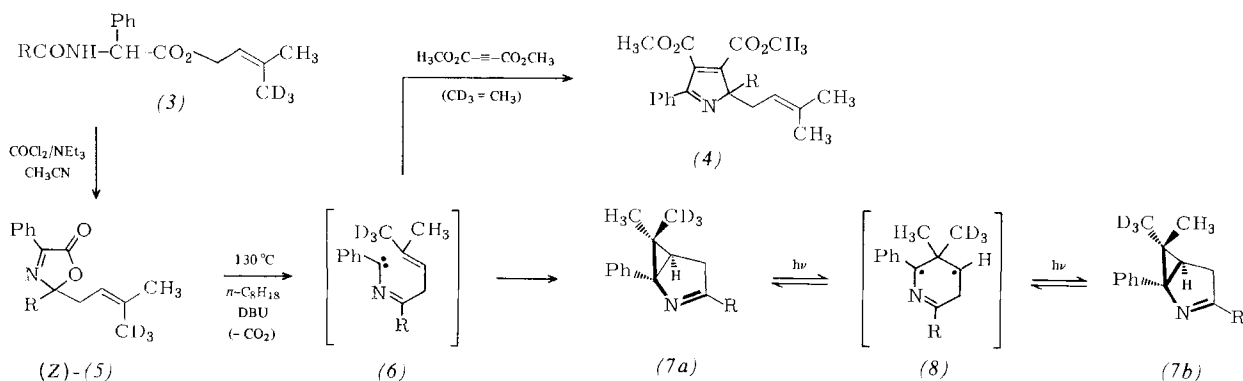
## Synchroner Verlauf der 1,1-Cycloaddition von Nitril-yliden an C=C-Doppelbindungen<sup>[1]</sup>

Von Janos Fischer und Wolfgang Steglich<sup>[\*]</sup>

Padwa und Carlsen<sup>[2]</sup> erhielten sowohl bei der Belichtung von (*E*)- als auch von (*Z*)-2-Butenyl-2-methyl-3-phenyl-2H-azirin, (*E*)-(1) bzw. (*Z*)-(1), durch intramolekulare 1,1-Cycloaddition des intermediär gebildeten Nitril-ylids *endo*-3,6-Dimethyl-1-phenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-2-en (2). Die fehlende Stereospezifität und die Bildung von Gemischen iso-



merer Azabicyclohexene in verwandten Fällen führen die Autoren auf eine *schrittweise* Addition des 1,3-Dipols an die Doppelbindung zurück. Die Reaktion soll über eine Trimethylen-Zwischenstufe („Sechsringdipol“)[vgl. (8)] verlaufen. Da



R = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

[\*] Prof. Dr. W. Steglich  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn  
 Dr. J. Fischer  
 Egyt Pharmacochemical Works  
 Box 100, H-1475 Budapest (Ungarn)

dieser Mechanismus im Gegensatz zum wohldokumentierten synchronen Verlauf von 1,3-dipolaren Cycloadditionen<sup>[3]</sup> und Singulett-Carben-Additionen<sup>[4]</sup> steht und photochemische Effekte nicht auszuschließen sind, haben wir die Stereochemie der 1,1-Cycloaddition mit thermisch erzeugten Nitril-yliden erneut untersucht.

Ein Modell hierfür ist das trideuterierte 3-Oxazolinon (5); die Thermolyse der unmarkierten Verbindung zum 2-Azabicyclo[3.1.0]hex-2-en (7) (CH<sub>3</sub> statt CD<sub>3</sub>) ist bereits beschrieben worden<sup>[11]</sup>. Zur Herstellung von (5) wird (*Z*)-*N*-(*p*-Chlorbenzoyl)-2-phenylglycin-(3-trideuteriomethyl-2-butenyl)ester (3)<sup>[15]</sup> mit Phosgen/Triethylamin in Acetonitril cyclisiert<sup>[16]</sup>, wobei laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) ein 9:1-Gemisch der (*Z*/*E*)-Isomere entsteht [(*Z*)-(5):  $\delta_{CH_3}$  = 1.61; (*E*)-(5):  $\delta_{CH_3}$  = 1.53].

Erhitzt man (*Z*)-(5) in *n*-Octan unter Zusatz von etwas Diazabicycloundecen (DBU) 2 h unter Rückfluß (Badtemperatur 130°C), so entsteht in guter Ausbeute ein 9:1-Gemisch der *endo*-(7a) und *exo*-CD<sub>3</sub>-Isomere (7b) des 2-Azabicyclo[3.1.0]hex-2-ens [(7a):  $\delta_{CH_3}$  = 0.94; (7b):  $\delta_{CH_3}$  = 0.89]. Das Epimerenverhältnis bleibt auch nach Chromatographie des Rohproduktes und Umkristallisation aus Methanol (Fp = 85–87°C) unverändert. Die Konfiguration an C-6 folgt aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>)<sup>[8]</sup>: Das intensive Signal bei  $\delta$  = 23.4 ist der *exo*-CH<sub>3</sub>-Gruppe von (7a) zuzuordnen, das schwache Signal bei  $\delta$  = 13.4 ppm der *endo*-CH<sub>3</sub>-Gruppe von (7b), deren Resonanz infolge des  $\gamma$ -Effektes<sup>[9]</sup> nach höherem Feld verschoben ist.

Der Thermolyseversuch lehrt, daß innerhalb der Meßgenauigkeit die intramolekulare 1,1-Cycloaddition des thermisch erzeugten Nitril-ylides (6) unter *Konfigurationserhaltung* verläuft. Dies spricht gegen die schrittweise Addition des 1,3-Dipols und für einen Synchronmechanismus.

Durch Belichten mit einer Tauchlampe (Philips HPK 125, Vigor-Filter) in Benzol ändert sich das 9:1-Verhältnis von (7a) zu (7b) bereits innerhalb von 4 min auf 7:3. Danach dürften die bei der Photolyse von Azirinen beobachteten Epimerisierungen und Isomerisierungen der 2-Azabicyclo[3.1.0]hex-2-ene (7) auf photochemischen Folgereaktionen beruhen, für die eine Trimethylen-Zwischenstufe [z. B. (8)] zu diskutieren ist<sup>[2]</sup>.

Daß bei der Thermolyse von (5) tatsächlich das Nitril-ylid (6) auftritt, wird durch den Abfangversuch mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (Toluol, 6 h Rückfluß) bewiesen, bei dem unter 1,3-dipolarer Cycloaddition<sup>[3]</sup> das ölige 2H-Pyrrol-

Derivat (4) erhalten wird [<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.37, 1.48 (jeweils verbr. s, 6H); 3.13 (m, 2H); 3.62, 3.66 (jeweils s, 6H); 4.45 (verbr. t, 1H); 7.2–7.5 (m, 3H); 7.8–8.1 (m, 2H); 7.40, 8.03 (AA'BB'-System, 4H)].

Eingegangen am 4. Oktober 1978 [Z 126]

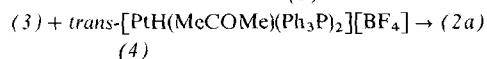
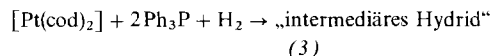
- [1] Thermolyse von Oxazolin-5-onen, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: N. Engel, J. Fischer, W. Steglich, J. Chem. Res. (S) 1977, 162. J. F. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Prof. Dr. R. Huisgen danken wir für Diskussionsbeiträge.
- [2] A. Padwa, P. H. J. Carlsen, J. Am. Chem. Soc. 98, 2006 (1976); 99, 1514 (1977); vgl. auch *ibid.* 97, 3862 (1975); A. Padwa, A. Ku, A. Mazzu, S. I. Wetmore, Jr., *ibid.* 98, 1048 (1976); A. Padwa, P. H. J. Carlsen, A. Ku, *ibid.* 100, 3494 (1978); Zusammenfassung: A. Padwa, *Angew. Chem.* 88, 131 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 123 (1976).
- [3] Vgl. z. B. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604, 742 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 565, 633 (1963); J. Org. Chem. 33, 2291 (1968); 41, 403 (1976).
- [4] Vgl. z. B. P. S. Skell, A. Y. Garner, J. Am. Chem. Soc. 78, 5430 (1956); R. C. Woodworth, P. S. Skell, *ibid.* 81, 3383 (1959); Übersicht: D. Bethell in S. P. McManus: *Organic Reactive Intermediates*. Academic Press, New York 1973, S. 101 ff.
- [5] Dargestellt durch basekatalysierte Umesterung von *N*-(*p*-Chlorbenzoyl)-2-phenylglycin-methylester mit (Z)-3-Trideuteriomethyl-2-buten-1-ol in Gegenwart von Molekularsieb 4 Å<sup>61</sup>. Der deuterierte Alkohol wurde nach Corey et al. durch Reduktion von 2-Butin-1-ol mit LiAlH<sub>4</sub>/2 NaOCH<sub>3</sub> (Tetrahydrofuran, 3 h, Rückfluß), Zersetzen der Vinylaluminium-Verbindung mit überschüssigem I<sub>2</sub> (2 h, –60°C, nach allmählichem Aufwärmen 12 h 20°C) [7a] und Reaktion des so erhaltenen (Z)-3-Iod-2-buten-1-ols mit Lithium-bis(trideuteriomethyl)cuprat (Et<sub>2</sub>O, 46 h, 0°C) [7b] dargestellt.
- [6] N. Engel, B. Kübel, W. Steglich, *Angew. Chem.* 89, 408 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 394 (1977).
- [7] a) E. J. Corey, J. A. Katzenellenbogen, G. H. Posner, J. Am. Chem. Soc. 89, 4245 (1967); b) E. J. Corey, G. H. Posner, *ibid.* 89, 3911 (1967); 90, 5615 (1968).
- [8]  $\delta = 13.4$  (*endo*-CH<sub>3</sub>); 23.4 (*exo*-CH<sub>3</sub>); 28.7 (C-6); 29.6 (C-5); 37.2 (C-4); 73.5 (C-1); 128.2, 128.7, 129.0, 129.5, 132.6, 136.4, 139.0 (Aromaten-C); 170.3 (C-3). Nach F. Bohlmann, R. Zeisberg, E. Klein, *Org. Magn. Reson.* 7, 426 (1975), erscheinen die *endo*- und *exo*-Methylsignale des 3-Carens bei  $\delta = 13.2$  bzw. 28.4.
- [9] Vgl. z. B. J. B. Stothers: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York 1972, S. 57 ff.

## Ein neuer kationischer zweikerniger Trihydridoplatin-Komplex mit einem tetra- und einem pentakoordinierten Platinatom<sup>[\*\*]</sup>

Von Gustav Bracher, David M. Grove, Paul S. Pregosin und Luigi M. Venanzi<sup>[\*]</sup>

Monohydrido-verbrückte Hydridoplatin-Komplexe wie (1)<sup>[1]</sup> sind bekannt. Wir berichten jetzt über den ungewöhnlichen zweikernigen Trihydridoplatin-Komplex (2a), der neben zwei Hydridbrücken einen terminalen Hydridliganden enthält. (2a) ist der erste zweikernige Hydridoplatin-Komplex mit einem tetra- und einem pentakoordinierten Platinatom. Der dimere Komplex [Pt<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[2]</sup> (Cy = Cyclohexyl) ist ebenfalls zweifach hydridoverbrückt, doch sind beide Platinatome äquivalent und tetrakoordiniert.

Der Komplex (2a) wurde auf folgendem Weg erhalten:



cod = 1,5-Cyclooctadien

Die Reaktion von [Pt(cod)<sub>2</sub>] mit Phosphan (1 : 2) und anschließend mit Wasserstoffgas ergibt bekanntlich Bisphosphandihydridoplatin-Komplexe<sup>[3,4]</sup>.

Wir setzten das intermediäre Hydrid (3) direkt mit dem Komplex (4) zum Trihydrido-Komplex (2a) um, der sich in blaßgelben, an der Luft beständigen Kristallen isolieren

[\*] Prof. L. M. Venanzi, G. Bracher, Dr. D. M. Grove, Dr. P. S. Pregosin  
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum  
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

ließ. (2a) ergab korrekte Analysenwerte; die schwache IR-Bande bei 2205 cm<sup>-1</sup> ordnen wir der Streckschwingung Pt<sub>B</sub>—H<sub>B</sub> zu. Die Struktur von (2a) wurde aus den <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P- und <sup>195</sup>Pt-NMR-Spektren erschlossen.

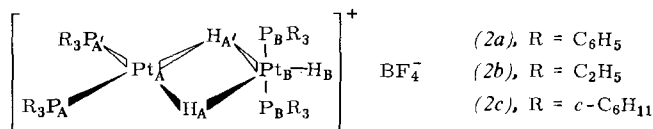
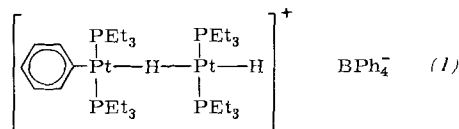
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 360 MHz] enthält außer den Signalen der aromatischen Protonen mehrere komplizierte Multipletts bei höherem Feld. Das Auftreten dieser Hydridsignale weist auf ein System mit stark gekoppelten Spins; die spektralen Daten wurden durch Computer-Simulation und -Iteration<sup>[5]</sup> analysiert.

Die Signale werden zweckmäßig wie folgt aufgeteilt:

1. Ein Signal des terminalen Hydrid-H-Atoms [ $\delta\text{H}_B = -4.75$ ], relative Intensität 1, das mit zwei unterscheidbaren Platinatomen [ $^1J(\text{H}_B\text{Pt}_B) = 1197$  Hz,  $^3J(\text{H}_B\text{Pt}_A) = 226$  Hz], zwei brückenbildenden Hydrid-H-Atomen [ $^2J(\text{H}_A\text{H}_B) = 14$  Hz] und zwei äquivalenten Phosphoratomen [ $^2J(\text{H}_B\text{P}_B) = 25$  Hz] resonanzgekoppelt ist.

2. Ein Signal der brückenbildenden Hydrid-H-Atome [ $\delta\text{H}_A = -3.20$ ], relative Intensität 2, die jeweils mit zwei unterscheidbaren Platinatomen [ $^1J(\text{H}_A\text{Pt}) = 601$  und 397 Hz], vier Phosphoratomen und dem terminalen Hydrid-H-Atom koppeln. Die Aufspaltung dieses Signals in zwei gut getrennte Multipletts rührt vom hohen Wert (110 Hz) von  $\{^2J(\text{H}_A\text{P}_A) + ^2J(\text{H}_A\text{P}_B)\}$  her, der darauf beruht, daß  $^2J(\text{PH})$  für Platin-komplexe mit *trans*-Geometrie groß (> 100 Hz) und für Platin-komplexe mit *cis*-Geometrie klein ist (< 25 Hz)<sup>[6]</sup>.

Eine <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H}-NMR-Untersuchung ergab Signale, die zwei unterscheidbaren Platinatomen zugeordnet werden können [CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\delta\text{Pt}_A = -5104$ ,  $\delta\text{Pt}_B = -4756$ ]<sup>[7]</sup>, die ihrerseits mit je zwei äquivalenten, direkt gebundenen Phosphoratomen koppeln. Die Größenordnung der beobachteten Pt—Pt-Kopplung [ $^2J(\text{Pt}_A\text{Pt}_B) = 325$  Hz] ist mit der Kopplung im Komplex (1) (366 Hz)<sup>[1]</sup> und dimeren Komplexen mit verbrückenden Liganden vergleichbar<sup>[8]</sup>.



Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von (2a) entspricht der Erwartung [CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\delta\text{P}_A = 31.9$ ,  $^1J(\text{P}_A\text{Pt}_A) = 3008$  Hz,  $^3J(\text{P}_A\text{Pt}_B) = 42$  Hz;  $\delta\text{P}_B = 26.6$ ,  $^1J(\text{P}_B\text{Pt}_B) = 2803$  Hz,  $^3J(\text{P}_B\text{Pt}_A) = 18$  Hz]<sup>[7]</sup>. Ein <sup>1</sup>H-entkoppeltes off-resonance-Experiment führte zu einer starken Aufspaltung der P<sub>A</sub>-Signale und bewies damit unseren Vorschlag der *trans*-Anordnung von Phosphor- und Hydrid-H-Atomen an Pt<sub>A</sub>.

### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 525 mg (2 mmol) PPh<sub>3</sub> in Toluol wird bei 0°C unter N<sub>2</sub> gerührt und mit 411 mg (1 mmol) [Pt(cod)<sub>2</sub>] versetzt; man erhält eine klare orange Lösung. Unabhängig davon wird eine Lösung von 865 mg (1 mmol) (4) in Toluol bei 0°C mit H<sub>2</sub> gesättigt. Die beiden Lösungen werden bei 0°C gemischt und unter H<sub>2</sub> 1/2 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wäscht man mit Methanol und trocknet den braungelben Feststoff. Ein Acetonextrakt dieses Feststoffs wird mit Aktivkohle behandelt, filtriert und im Vakuum konzentriert. (2a) wird aus dieser gelben Lösung