

erhält man 2.94 g (44% bezogen auf **2**) von *meso*-**7** (*de* = 98%) als farbloses Öl. Die Überführung in das *meso*-Diol **8** erfolgt analog wie für **4** beschrieben. Zur Substitution mit Zinkazid nach Mitsunobu werden 0.63 g (1.71 mmol) *meso*-**8** nach Lit. [16] umgesetzt. Die chromatographische Reinigung ergibt 0.42 g (71%) *rac*-**5** (*de* = 98%) als farblose Kristalle, $F_p = 91^\circ\text{C}$ (Petrolether). Die Überführung in *rac*-**1d** erfolgt wie bei (*R,R*)-**1d**; 0.33 g (58%).

Eingegangen am 1. Oktober 1992 [Z 5606]

- [1] M. G. Koch. *AIDS, Vom Molekül zur Pandemie*. Spektrum der Wissenschaften, Heidelberg, 1989.
- [2] a) D. Häbich, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, 25, 295; b) R. M. Baum, *Chem. Eng. News* **1992**, 24, August, S. 26.
- [3] a) M. A. Navia, P. M. D. Fitzgerald, B. M. McKeever, C. T. Leu, J. C. Heimbach, W. K. Herber, I. S. Sigal, P. L. Darke, J. P. Springer, *Nature* **1989**, 337, 615; b) R. Lapatto, T. Blundell, A. Hemmings, J. Overington, A. Wilderspin, S. Wood, J. R. Merson, P. J. Whittle, D. E. Danley, K. F. Geoghegan, S. J. Hawrylik, S. E. Lee, K. G. Scheld, P. M. Hobart, *ibid.* **1989**, 342, 299; c) A. Włodawer, M. Miller, M. Jaskolski, B. K. Sathyana-rayana, E. Baldwin, I. T. Weber, L. M. Selk, L. Lawson, J. Schneider, S. B. H. Kent, *Science* **1989**, 245, 616.
- [4] a) J. R. Huff, *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 2305; b) GDCh-Symposium HIV-Infektion, Chemotherapeutische Entwicklungen, Frankfurt am Main, 1992.
- [5] J. Erickson, D. J. Neidhart, I. VanDrie, D. J. Kempf, X. C. Wang, D. W. Norbeck, J. J. Plattner, J. W. Rittenhouse, M. Turon, N. Wideburg, W. E. Kohlbrenner, R. Simmer, R. Helfrich, D. A. Paul, M. Knigge, *Science* **1990**, 249, 527.
- [6] D. J. Kempf, D. W. Norbeck, L. M. Codacovi, X. C. Wang, W. E. Kohlbrenner, N. E. Wideburg, D. A. Paul, M. Knigge, S. Vasavanonda, A. Craig-Kennard, A. Saldívar, W. Rosenbrock, J. J. Clement, J. J. Plattner, J. Erickson, *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 2687.
- [7] D. Enders, B. Bockstiegel, *Synthesis* **1989**, 493.
- [8] D. Enders, W. Gatzweiler, E. Dederichs, *Tetrahedron* **1990**, 46, 4757.
- [9] D. Enders, W. Gatzweiler, U. Jegelka, *Synthesis* **1991**, 1137.
- [10] a) D. Enders in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, 1984, S. 275; b) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* **1987**, 65, 173, 183.
- [11] a) E. J. Corey, D. Enders, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3, 11; b) E. J. Corey, D. Enders, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 1337, 1362. Die Gründe für die unterschiedliche Stereoselektivität bei der α,α' -Bisalkylierung von **2** über Dimethylhydrazone und SAMP/RAMP-Hydrazone sind noch unbekannt, vgl. auch: D. B. Collum, D. Kahne, S. A. Gut, R. T. DePue, F. Mohamadi, R. A. Wanat, J. Clardy, G. Van Dyne, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4865; R. A. Wanat, D. B. Collum, *ibid.* **1985**, 107, 2078.
- [12] a) R. Wagner, J. W. Tilley, K. Lovey, *Synthesis* **1990**, 785; b) A. Y. Papa, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 1426.
- [13] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 512.
- [14] B. Chenera, J. C. Boehm, G. B. Dreyer, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1991**, 1, 219.
- [15] M. C. Viaud, P. Rollin, *Synthesis* **1990**, 130.
- [16] O. Mitsunobu, *Synthesis*, **1981**, 1. Wir danken einem der Gutachter für diesen plausiblen Vorschlag.
- [17] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende NMR- und IR-Spektren.
- [18] R. Tanikaga, T. X. Jun, A. Kaji, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1185.

Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[\text{L}_x\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]$ – ein neuer Typ von Pt^{II}-Metallacyclopentankomplexen**

Von Hans-Otto Fröhlich*, Ralf Wyrwa und Helmar Görls

Nebengruppenmetallacyclen sind als Zwischenstufen zahlreicher katalytischer Reaktionen, wie der [2 + 2]-Cy-

[*] Prof. Dr. H.-O. Fröhlich, Dipl.-Chem. R. Wyrwa

Institut für Anorganische Chemie der Universität
August-Bebel-Straße 2, D-6900 Jena

Dr. H. Görls^{†,‡}

Max-Planck-Gesellschaft

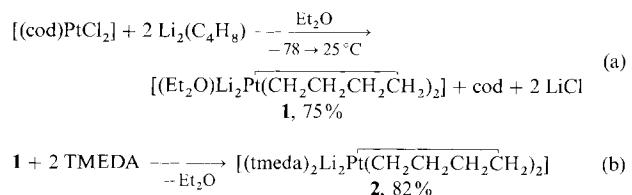
Arbeitsgruppe „CO₂-Chemie“ an der Universität Jena

[†] Kristallstrukturanalyse

[‡] Beiträge zur Chemie organometallischer metallacyclischer Nebengruppenmetallverbindungen. 7. Mitteilung. Diese Arbeiten wurden vom Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung und der Buna AG gefördert. – 6. Mitteilung: [16].

cloaddition von Olefinen^[1–3], der Oligomerisierung von 1,2- und 1,3-Dienen^[4–8], der Isomerisierung gespannter cyclischer Kohlenwasserstoffe^[9] und der Olefinmetathese^[10], von großer Bedeutung. Mechanistische und Strukturuntersuchungen, vor allem an Pt^{II}- und Pt^{IV}-Metallacyclopentanen der bisher bekannten Typen $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ und $[\text{L}_n\text{XYPt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ (L = Neutralligand; $\text{X} = \text{CH}_3$, I ; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n = 1, 2$), lieferten wesentliche Beiträge zum besseren Verständnis des katalytischen Verhaltens sowie der Tatsache, daß diese Metallacyclen thermisch stabiler sind als nichtcyclische Verbindungen entsprechender Zusammensetzung^[11–15]. Diese Untersuchungen, besonders die Arbeiten über die Platin(II)-Verbindungen, zeigen den Einfluß der Neutralliganden L auf die Struktur und die thermische Stabilität des Platinacyclopentan-Systems. Daher war es von Interesse, Pt^{II}-Metallacyclen darzustellen, bei denen ausschließlich Butan-1,4-diyl-Liganden am Zentralatom fixiert sind. Wir berichten hier über die erste Synthese von Komplexen des Typs $[\text{L}_x\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ (L = Diethylether, $x = 1: 1$; $\text{L} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylenediamin (TMEDA), $x = 2: 2$; **2**) sowie über Ergebnisse ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischer, differentialthermoanalytischer (DTA-) sowie röntgenstrukturanalytischer Untersuchungen dieser Substanzen.

1 konnte durch Umsetzung von Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin(II) mit 1,4-Dilithiobutan erhalten werden [Gl. (a)]. Unter Substitution des Ethers in **1** durch andere ein-, zwei- und dreizähnige Neutralliganden sind leicht weitere Derivate, z.B. **2** nach Gleichung (b) zu erhalten.



Nach DTA-Untersuchungen^[16] differieren die Zersetzungstemperaturen von **1** und **2** erstaunlich stark. Während **1** bereits bei 85 °C zerfällt, zersetzt sich **2** erst bei 249 °C. Offensichtlich tragen zweizähnige tertiäre Amine wie TMEDA besonders zur Stabilisierung dieser Platin(II)-Komplexe bei.

Im Anschluß an die DTA-Messungen wurden die Gasphasen über den festen Zersetzungsrückständen der Substanzen **1** und **2** analysiert. Folgende Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffgemische wurde gefunden (prozentualer Anteil in Klammern): Probe von **1**: Ethen (18), But-1-en (66), (*Z/E*)-But-2-en (4), Butan (12); Probe von **2**: Ethen (10), But-1-en (13), (*Z/E*)-But-2-en (38), Butan (39). Weder Cyclobutan noch Butadien konnten nachgewiesen werden. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der thermischen Zersetzung (unter ähnlichen Bedingungen) von Pt^{IV}-Metallacyclopentanen^[14] zeigt, daß in den gasförmigen Zerset-

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **2** in C₆D₆ bei Raumtemperatur.

¹ H-NMR-Daten (200 MHz)	¹³ C-NMR-Daten (50 MHz)
$\delta(\text{Pt}-\text{CH}_2, 8\text{H}, \text{t}) = 1.33$	$\delta(\text{Pt}-\text{CH}_2) = 19.2$
$^2J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}) = 35.4 \text{ Hz}$	$^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) = 498 \text{ Hz}$
$^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9 \text{ Hz}$	
$\delta(\beta-\text{CH}_2, 8\text{H}, \text{m}) = 2.26$	$\delta(\beta-\text{CH}_2) = 38.2$
$\delta(\text{N}-\text{CH}_2, 8\text{H}, \text{s}) = 1.78$	$\delta(\text{N}-\text{CH}_2) = 56.6$
$\delta(\text{N}-\text{CH}_3, 24\text{H}, \text{s}) = 2.08$	$\delta(\text{N}-\text{CH}_3) = 45.6$

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

Die Verbindung **2** wurde ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) sowie röntgenstrukturanalytisch (Abb. 1)^[1,7] charakterisiert.

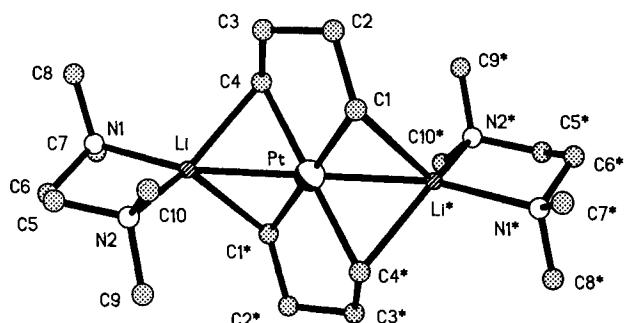


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt-C1 2.114(4), Pt-C4 2.141(4), C1-C2 1.543(7), C2-C3 1.487(7), C3-C4 1.489(7), Pt-Li 2.453(7), Li-C4 2.302(8), Li-C1* 2.455(8), Li-N1 2.136(8), Li-N2 2.100(8); C1-Pt-C4 81.8(2), C1*-Pt-Li 64.5(2), C4-Pt-Li 59.7(2), Pt-C1-C2 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^[1,8]). 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(tricyclopentylphosphoran)platinacyclopentan (hier sind es C-H-Gruppen der Cyclopentylreste) stattfindet^[1,1], 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 Röhren innerhalb von 0.5 h 6.7 g (17.9 mmol) [(1,5-cod)PtCl₂] 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 eingeengt 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 Umlösung 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 Röhren 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. Mitraphachachon, 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. Borriini, G. Ingrosso, *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, $\alpha = 79.59(5)$, $\beta = 86.89$, $\gamma = 69.86(5)$, $V = 641(1)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{theor}} = 1.43 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 55.37 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 0.71069$ Å, 3083 gemessene Reflexe, 2917 symmetrieeinabhängige Reflexe, alle beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], 124 verfeinerte Parameter, $R = 0.026$, $R_w = 0.031$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$), Restelektronendichte $1.42 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. 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 Cyclopropanederivate 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, D-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 Forschungsstipendium zu Dank verpflichtet.