

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, Fp = 91 °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. Wlodawer, M. Miller, M. Jaskólski, B. K. Sathyanarayana, E. Baldwin, I. T. Weber, L. M. Selk, L. Clawson, 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, J. 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. Saldivar, 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  $\alpha,\alpha'$ -Bisalkylierung von **2** über Dimethylhydrazon 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.

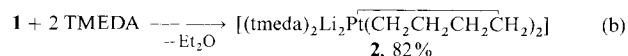
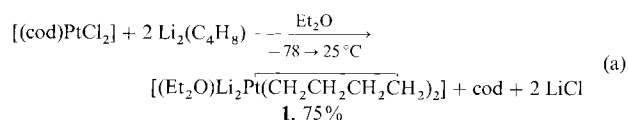
## Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[L_xLi_2Pt(CH_2CH_2CH_2CH_2)_2]$ – ein neuer Typ von $Pt^{II}$ -Metallacyclopentankomplexen\*\*

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

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

cloaddition von Olefinen<sup>[1–3]</sup>, der Oligomerisierung von 1,2- und 1,3-Dienen<sup>[4–8]</sup>, der Isomerisierung gespannter cyclischer Kohlenwasserstoffe<sup>[9]</sup> und der Olefinmetathese<sup>[10]</sup>, von großer Bedeutung. Mechanistische und Strukturuntersuchungen, vor allem an  $Pt^{II}$ - und  $Pt^{IV}$ -Metallacyclopentanen der bisher bekannten Typen  $[L_2Pt(CH_2CH_2CH_2CH_2)]$  und  $[L_nXYPt(CH_2CH_2CH_2CH_2)]$  ( $L$  = Neutralligand;  $X = CH_3, I$ ;  $Y = Cl, Br, I$ ;  $n = 1, 2$ ), lieferten wesentliche Beiträge zum besseren Verständnis des katalytischen Verhaltens sowie der Tatsache, daß diese Metallacyclen thermisch stabiler sind als nichtcyclische Verbindungen entsprechender Zusammensetzung<sup>[11–15]</sup>. 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  $[L_xLi_2Pt(CH_2CH_2CH_2CH_2)_2]$  ( $L$  = Diethylether,  $x = 1$ : **1**;  $L = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylen-diamin (TMEDA),  $x = 2$ : **2**) sowie über Ergebnisse  $^1H$ - und  $^{13}C$ -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 dreizählige Neutralliganden sind leicht weitere Derivate, z.B. **2** nach Gleichung (b) zu erhalten.



Nach DTA-Untersuchungen<sup>[16]</sup> 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 zweizählige 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<sup>[14]</sup> zeigt, daß in den gasförmigen Zerset-

Tabelle 1.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten von **2** in  $C_6D_6$  bei Raumtemperatur.

$^1H$ -NMR-Daten (200 MHz)	$^{13}C$ -NMR-Daten (50 MHz)
$\delta(Pt-CH_2, 8H, t) = 1.33$ $^2J(^{195}Pt-^1H) = 35.4 \text{ Hz}$ $^3J(^1H-^1H) = 5.9 \text{ Hz}$	$\delta(Pt-CH_2) = 19.2$ $^1J(^{195}Pt-^{13}C) = 498 \text{ Hz}$
$\delta(\beta-CH_2, 8H, m) = 2.26$ $\delta(N-CH_2, 8H, s) = 1.78$ $\delta(N-CH_3, 24H, s) = 2.08$	$\delta(\beta-CH_2) = 38.2$ $\delta(N-CH_2) = 56.6$ $\delta(N-CH_3) = 45.6$

[\*] Prof. Dr. H.-O. Fröhlich, Dipl.-Chem. R. Wyrwa  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
August-Bebel-Straße 2, O-6900 Jena  
Dr. H. Görls<sup>[1]</sup>  
Max-Planck-Gesellschaft  
Arbeitsgruppe „CO<sub>2</sub>-Chemie“ an der Universität Jena

[<sup>1</sup>] 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].

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

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

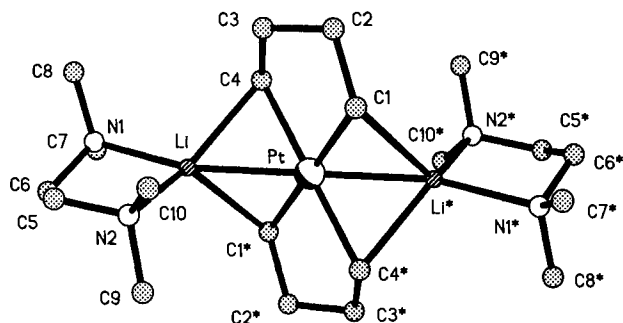


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt-C1 2.114(4), Pt-C4 2.141(4), C1-C2 1.543(7), C2-C3 1.487(7), C3-C4 1.489(7), Pt-Li 2.453(7), Li-C4 2.302(8), Li-C1\* 2.455(8), Li-N1 2.136(8), Li-N2 2.100(8); C1-Pt-C4 81.8(2), C1\*-Pt-Li 64.5(2), C4-Pt-Li 59.7(2), Pt-C1-C2 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 $^{[18]}$ ). 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  $\geq 3.5$  Å sind, wodurch wahrscheinlich eine den thermischen Zerfall fördernde oxidative Addition von C-H-Gruppen des Diamins an das  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Zentrum, wie sie im Falle der thermischen Zersetzung von Bis(tricyclopentylphosphan)platinacyclopentan (hier sind es C-H-Gruppen der Cyclopentylreste) stattfindet $^{[1]}$ , 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  $-78^\circ\text{C}$  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  $-40^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Lithiumchlorid wird abgetrennt, das hellgelbe Filtrat im Vakuum auf 50 mL eingeeengt und anschließend auf  $-78^\circ\text{C}$  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  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Ether gegeben. Unter Rühren fügt man 3.5 mL TMEDA zu, erwärmt auf  $20^\circ\text{C}$  und läßt zur Kristallisation bei

$-78^\circ\text{C}$  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 $^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.43$  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.