

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten von (5), (6) und (8) (^1H -entkoppelt, δ -Werte, TMS int.; J in Hz; 25°C, 22.636 MHz).

	Solvens	Ring-C	PMe_3	R
(5)	[D ₆]-Aceton	C ^{1,3}	22.69, dd $^1J_{\text{PC}} = 28.7$, $^3J_{\text{PC}} = 1.5$ 21.27, dd, $^1J_{\text{PC}} = 28.7$, $^3J_{\text{PC}} < 1.5$	CMe ₃ : [b] CCH ₃ : 31.64, s 31.51, s
		C ^{2,4,5}		
(6)	C ₆ D ₆	C ^{1,3}	107.34, bs [a] 74.85, t, $J_{\text{PC}} = 2.2$ 71.28, t, $J_{\text{PC}} = 1.5$	CHMe ₂ : 28.00, s CCH ₃ : 26.05, s 24.53, s
		C ^{2,4,5}		
(8)	C ₆ D ₅ CD ₃	C ^{1,3}	110.86, d, $J_{\text{PC}} = 2.2$ 69.18, d, $J_{\text{PC}} = 3.7$ 69.83, d, $J_{\text{PC}} = 3.7$	CMe ₃ : 29.21, s CCH ₃ : 32.00, s
		C ^{2,4,5}		

[a] PC-Kopplung nicht aufgelöst; [b] vom Solvenssignal verdeckt.

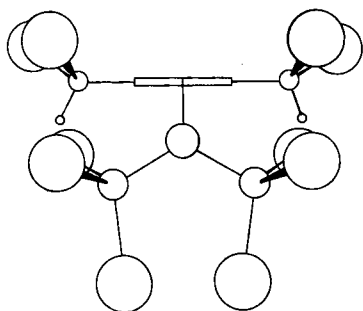


Abb. 1. Sterische Voraussetzungen für eine Rotation nach dem „Zahnradmechanismus“ am Beispiel von (6) (schematisch).

so können sich die beiden Ringsubstituenten während der Rotation wahrscheinlich so anpassen, daß im Moment des Vorbeigleitens an einem Trimethylphosphan das H-Atom der Isopropylgruppe nach „innen“ gerichtet ist (vgl. Abb. 1).

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 826b]

- [1] Stereochemische Studien an Koordinationsverbindungen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG, Leverkusen, unterstützt.
- [2] M. Rosenblum: Chemistry of the Iron Group Metalloids, Part I. Wiley-Interscience, New York 1965, S. 45.
- [3] H. Werner, W. Hofmann. Angew. Chem. 89, 838 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 11 (1977).
- [4] R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).

Neuartige Umwandlung von Diphenylcyclopropenon: CC-Doppelbindungsspaltung bei der Reaktion mit Platinkomplexen^[**]

Von W. Eamon Carroll, Michael Green, Judith A. K. Howard, Michel Pfeffer und F. Gordon A. Stone^[*]

Obwohl Cyclopropenon-Metallkomplexe als Zwischenstufen metallkatalysierter Cooligomerisationen von Acetylenen und Kohlenmonoxid postuliert worden sind^[1], ist über Reaktionen dieser wichtigen Klasse kleiner Ringmoleküle mit Übergangsmetallverbindungen erst wenig bekannt. Eine inter-

[*] Dr. W. E. Carroll, Dr. M. Green, Dr. J. A. K. Howard, Dr. M. Pfeffer, Prof. Dr. F. G. A. Stone^[+]
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol
Bristol BS8 1TS (England)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom U. K. Science Research Council unterstützt. M. P. dankt für ein European Exchange Postdoctoral Fellowship der Royal Society und C.N.R.S.

essante Umsetzung mit Platin(0)-Komplexen tertiärer Phosphane führt über η^2 -Addition der C=C-Bindung von Cyclopropenonen am Metallzentrum zu Platinacyclobutenonen^[2]. Wir berichten nun über eine anders verlaufende Aktivierung von Diphenylcyclopropenon, bei der die Öffnung des dreigliedrigen Rings durch völlige Spaltung der C=C-Bindung bewirkt wird.

In Toluol reagiert Diphenylcyclopropenon bei 25°C mit dem dreikernigen Platinkomplex $[\text{Pt}_3(\text{tBuNC})_6]$ ^[3] unter Bildung der gelben zweikernigen Verbindung $[\text{Pt}_2\{\mu_2\text{-(PhC)}_2\text{CO}\}(\text{tBuNC})_4]$ (1) [$\nu_{\text{max}}(\text{NC}) = 2168$ und 2140 cm^{-1}], deren Molekülstruktur durch Röntgen-Strukturanalyse am Einkristall^[4] aufgeklärt wurde (Abb. 1).

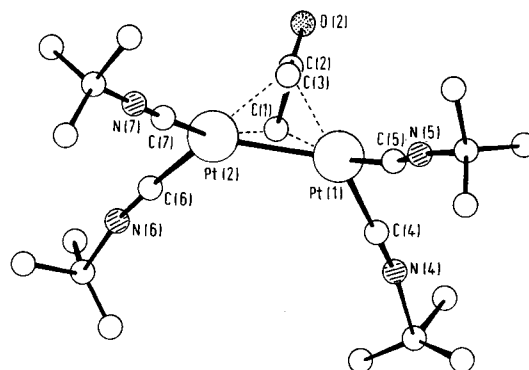


Abb. 1. Molekülstruktur von μ_2 -(Dibenzylketon- α,α' -diyliden)-tetra-tert-butylisocyanidplatina (1); die beiden Phenylgruppen des brückenbildenden Liganden sind nicht eingezeichnet.

Das durch Ringöffnung entstandene Fragment C(1)C(2)C(3) ist im Komplex senkrecht zur Pt—Pt-Achse angeordnet, die ursprünglich an der CC-Doppelbindung des Cyclopropenonrings beteiligten Atome C(1) und C(3) haben nun einen Abstand von $2.18(2)\text{ \AA}$ ^[5]. Die beiden Platinatome befinden sich in annähernd quadratisch-planarer Umgebung und sind von C(1) und C(3) gleich weit entfernt (mittlerer Pt—C-Abstand 2.11 \AA ^[6]). Die Distanz zwischen C(2) und den Platinatomen (im Mittel $2.50(2)\text{ \AA}$) ist größer als die Summe der Kovalenzradien (1.99 \AA), dennoch sprechen ^{13}C -NMR-Befunde^[7] für eine bindende Wechselwirkung. Die mit $1.26(2)\text{ \AA}$ ungewöhnlich lange C(2)O(2)-Bindung spiegelt sich in einer anormal niedrigen $\nu_{\text{max}}(\text{CO})$ -Bande bei 1556 cm^{-1} wider.

Die ungewöhnliche Bildungsweise des Komplexes (1) ist kein Einzelfall. Behandelt man $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ (cod = 1,5-Cyclooctadien)^[8] in Diethylether bei -50°C mit Methyl(vinyl)keton und gibt dazu Diphenylcyclopropenon, so entsteht der gelbe kristalline Komplex $[\text{Pt}_2\{\mu_2\text{-(PhC)}_2\text{CO}\}(\text{cod})_2]$ (2), $\text{Fp} = 206^\circ\text{C}$ (Zers.), $\nu_{\text{max}}(\text{CO}) = 1570\text{ cm}^{-1}$. (2) reagiert mit tert-Butylisocyanid zu (1), mit Hydrogentetrafluorborat zum

Salz $[\text{Pt}_2\{\mu_2\text{-(PhC)}_2\text{COH}\}\{\text{cod}\}_2]\text{BF}_4$ (3). Auch (1) ist am Sauerstoffatom leicht protonierbar und setzt sich mit HBF_4 zu $[\text{Pt}_2\{\mu_2\text{-(PhC)}_2\text{COH}\}\{\text{tBuNC}\}_4]\text{BF}_4$ (4) um.

Für die mechanistische Interpretation der $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsspaltung im Cyclopropenon bietet sich ein Vergleich mit der eingangs erwähnten Platinacyclobutenonbildung^[2] an. Es erscheint plausibel, daß bei beiden Prozessen zunächst ein η^2 -Komplex $[\text{Pt}\{\eta^2\text{-PhC}=\text{C(Ph)C(O)}\}\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}^{[2]}$; tBuNC , $\text{cod}/2$) gebildet wird, daß sich aber unter dem Einfluß der schwächeren σ -Donoren (tBuNC oder cod) die weitere Umlagerung dieses η^2 -Komplexes stark verlangsamt. Dies ermöglicht einer zweiten PtL_2 -Gruppe durch Angriff auf die gebogenen σ -Orbitale des C_3 -Rings die simultane Spaltung der CC -Doppelbindung zu vollenden. Das Ergebnis ist ein verbrückter Zweikernkomplex^[9].

Eingegangen am 19. Juli 1977 [Z 812]

- [1] C. W. Bird, E. M. Briggs, J. Hudec, J. Chem. Soc. C 1967, 1862; zit. Lit.
- [2] W. Wong, S. J. Singer, W. D. Pitts, S. F. Watkins, W. H. Baddley, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 672; J. P. Visser, J. E. Ramakers-Blom, J. Organomet. Chem. 44, C63 (1972).
- [3] M. Green, J. A. K. Howard, M. Murray, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, im Druck.
- [4] Syntex-P2; monokline Raumgruppe $\text{P}2_1/n$, $Z=4$; $a=11.283(8)$, $b=19.821(6)$, $c=17.584(7)$ Å, $\beta=90.23(4)^\circ$; 4494 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$; $R=0.07$).
- [5] Dieser Wert wurde auch für die terminalen C-Atome des gespaltenen Cyclopropeniumfragments in $[\text{Pd}_3\{\eta^3\text{-C}_3\text{Ph(p-MeOC}_6\text{H}_4)_2\}_2(\text{acac})_2]$ gefunden: A. Keasey, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 178.
- [6] Die Atome Pt(1), C(1), C(3), C(4), C(5) bzw. Pt(2), C(1), C(3), C(6), C(7) bilden Ebenen mit einem Diederwinkel von 72° zueinander sowie 56° bzw. 52° zur Ebene durch C(1), C(2), C(3). Der Pt—Pt-Abstand 2.819(1) Å, obschon länger als in anderen verbrückten Pt_2 -Spezies, ist zu kurz, um eine Metall-Metall-Bindung sicher auszuschließen.
- [7] Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (δ -Werte rel. TMS, J in Hz) zeigt Signale bei 86.6 [C(1) und C(3), J(PtC) 342] und 168.5 [C(2), J(PtC) 125].
- [8] M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 271.
- [9] Ein Vergleich mit den vielen analogen Acetylen-Brückenkomplexen des Typs $[\text{L}_2\text{M}(\mu\text{-RC}_2\text{R})\text{ML}_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) läßt das Cyclopropenon-Fragment als ein „Homoacetylen“ erscheinen; vgl. M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 759; V. W. Day, S. S. Abdel-Meguid, S. Dabestani, M. G. Thomas, W. R. Pretzer, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 98, 8289 (1976).

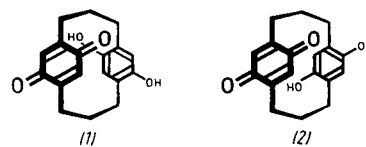
Diastereomere [3.3]Paracyclophan-Chinhydrone^[1]

Von Heinz A. Staab und Claus P. Herz^[*]

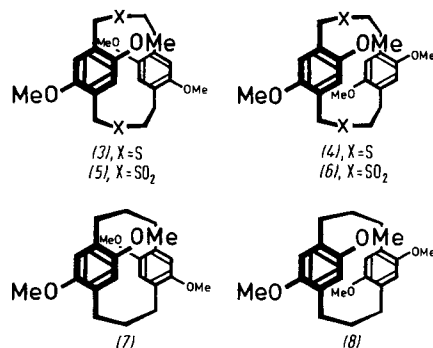
Von den beträchtlichen Unterschieden in der Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkung, die beim Vergleich der diastereomeren Chinhydrone und anderer Donor-Acceptor-Systeme der [2.2]Paracyclophan-Reihe beobachtet wurden^[2], kann wegen der starken Sechsring-Deformation und der kurzen transannularen Abstände im [2.2]Paracyclophan nicht ohne Einschränkungen auf die Orientierungsabhängigkeit der CT-Wechselwirkung in normalen CT-Komplexen geschlossen werden. Für die intramolekulare Simulation normaler CT-Wechselwirkungen sind Donor-Acceptor-Cyclophane der [3.3]Paracyclophan-Reihe bessere Modelle, da hier die Donor- und Acceptor-Einheiten nahezu planar sind und der Abstand zwischen ihnen

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. C. P. Herz
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

mit ca. 3.2 Å dem Donor-Acceptor-Abstand in CT-Komplexen ähnlicher ist. Wir berichten über die Synthese der beiden diastereomeren [3.3]Paracyclophan-Chinhydrone (1)/(2) und den Vergleich ihrer CT-Absorptionen.



1,4-Bis(2-bromomethyl)-2,5-dimethoxybenzol^[3] wurde mit dem Dinatrium-Salz des 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzols^[2] zu 6,9,16,19-Tetramethoxy-2,13-dithia[4.4]paracyclophan cyclisiert [*tert*-Butanol/Ethanol (1:1), Verdünnungsprinzip, 65% Gesamtausbeute, Diastereomere (3) und (4) etwa im Verhältnis 1:1^[4]]. Oxidation des (3)/(4)-Gemisches (3-Chlorperbenzoesäure, Chloroform, 24 h, 20°C, 90% Ausb.) ergab das Gemisch der entsprechenden Disulfone (5)/(6), deren Gasphasen-Pyrolyse^[5] bei 600°C/0.01 Torr neben den unten beschriebenen Verbindungen (12) und (13) die Tetramethoxy[3.3]paracyclophane (7) und (8) lieferte (Verhältnis 2:1, Gesamtausbeute 40%)^[6]. Die Diastereomerenentrennung gelang durch fraktionierende Kristallisation aus *n*-Hexan. (7)^[7]: $\text{Fp} = 104\text{--}105^\circ\text{C}$ (aus Ethanol); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.8\text{--}3.2$ (m, 12H, Methylen), 3.71 (s, 12H, Methoxy), 6.40 (s, 4H, arom.); (8)^[7]: $\text{Fp} = 224\text{--}225^\circ\text{C}$ (aus *n*-Hexan); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.6\text{--}3.3$ (m, 12H, Methylen), 3.66 (s, 12H, Methoxy), 6.21 (s, 4H, arom.). Die Zuordnung zur pseudo-*ortho*-Struktur (7) bzw. zur pseudogeminalen Struktur (8) wurde aufgrund des Ausbeuteverhältnisses, der Schmelzpunktsdifferenz und des Unterschieds der für die aromatischen Protonen gefundenen δ -Werte getroffen (vgl. ^[2]).



Aus (7) wurde durch Etherspaltung mit Methylmagnesiumiodid (25 min, 170°C, unter Argon) und nachfolgende Oxidation des Tetrahydroxy[3.3]paracyclophans mit Blei(IV)-acetat (Eisessig, 10 min, 55°C) in 72proz. Ausbeute das pseudo-*ortho*-[3.3](2,5)-*p*-Benzochinonophan (9)^[7] in hellgelben Kristallen erhalten, $\text{Fp} = 264\text{--}266^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.9\text{--}3.1$ (m, 12H, Methylen), 6.29 (s, 4H, Ring). Analog entstand aus (8) in 65proz. Ausbeute das pseudogeminale [3.3](2,5)-*p*-Benzochinonophan (10)^[7]: gelbe Kristalle, Zers. $>300^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.5\text{--}3.3$ (m, 12H, Methylen), 6.47 (d, $J = 1.5$ Hz; 4H, Ring). Die Diastereomeren-Zuordnung von (9) und (10), die auf der von (7) und (8) basiert, wird durch das photochemische Verhalten dieser Verbindungen bestätigt: (10) setzt sich bei Festkörperbestrahlung (300W-Tageslichtlampe) innerhalb weniger Minuten nahezu vollständig zu einem Isomer (M^+ ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 296.1049, gef. 296.1058) um, das nach Umkristallisation aus Dioxan farblose Kristalle (Zers. $>250^\circ\text{C}$, 83% Ausb.) bildet; ihm kommt nach