

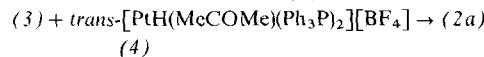
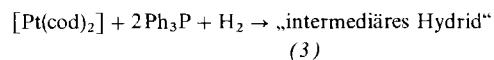
- [1] Thermolyse von Oxazolin-5-onen, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: N. Engel, J. Fischer, W. Steglich, J. Chem. Res. (S) 1977, 162. J. F. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Prof. Dr. R. Huisgen danken wir für Diskussionsbeiträge.
- [2] A. Padwa, P. H. J. Carlsen, J. Am. Chem. 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. 10ff.
- [5] Dargestellt durch basekatalysierte Umläuterung von *N*-(*p*-Chlorbenzoyl)-2-phenylglycin-methylester mit (*Z*)-3-Trideuteriomethyl-2-but-en-1-ol in Gegenwart von Molekularsieb 4 Å<sup>[16]</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)<sup>[7a]</sup> und Reaktion des so erhaltenen (*Z*)-3-Iod-2-but-en-1-ols mit Lithium-bis(trideuteriomethyl)cuprat (Et<sub>2</sub>O, 46 h, 0°C)<sup>[7b]</sup> 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] δ = 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 δ = 13.2 bzw. 28.4.
- [9] Vgl. z.B. J. B. Stothers: Carbon-13 NMR Spectroscopy. Academic Press, New York 1972, S. 57ff.

## 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 Hydridobrücken 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  
Universitätstrasse 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 Strettschwingung 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.

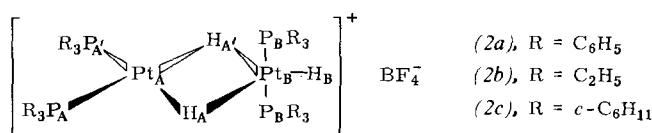
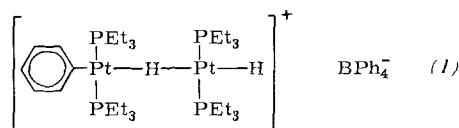
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 360 MHz] enthält außer den Signalen der aromatischen Protonen mehrere komplizierte Multipletts bei höherem Feld. Das Auftreten dieser Hydridsignale weist auf ein System mit stark gekoppelten Spins hin; die spektralen Daten wurden durch Computer-Simulation 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 [ $^1J(\text{H}_B\text{Pt}_B) = 1197 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}_B\text{Pt}_A) = 226 \text{ Hz}$ ], zwei brückenbildenden Hydrid-H-Atomen [ $^2J(\text{H}_A\text{H}_B) = 14 \text{ Hz}$ ] und zwei äquivalenten Phosphoratomen [ $^2J(\text{H}_B\text{P}_B) = 25 \text{ Hz}$ ] 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  $397 \text{ Hz}$ ], vier Phosphoratomen und dem terminalen Hydrid-H-Atom koppeln. Die Aufspaltung dieses Signals in zwei gut getrennte Multipletts röhrt vom hohen Wert (110 Hz) von  $^2J(\text{H}_A\text{P}_A) + ^2J(\text{H}_A\text{P}_A)$  her, der darauf beruht, daß  $^2J(\text{PH})$  für Platinkomplexe mit *trans*-Geometrie groß (> 100 Hz) und für Platinkomplexe 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 unterscheidbare Platinatome 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 [ $^2J(\text{Pt}_A\text{Pt}_B) = 325 \text{ Hz}$ ] 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>:  $\delta_{\text{P}_A} = 31.9$ ,  $^1J(\text{P}_A\text{Pt}_A) = 3008 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{P}_A\text{Pt}_B) = 42 \text{ Hz}$ ;  $\delta_{\text{P}_B} = 26.6$ ,  $^1J(\text{P}_B\text{Pt}_B) = 2803 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{P}_B\text{Pt}_A) = 18 \text{ Hz}$ ]<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

mit Methanol gefällt; Ausbeute 625 mg (41%). – (2b) und (2c) sind auf ähnlichem Weg erhalten worden.

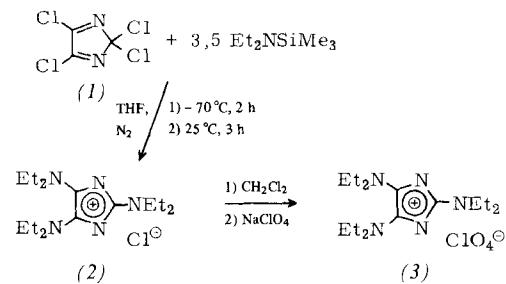
Eingegangen am 30. November 1978 [Z 149]

- [1] G. Bracher, D. M. Grove, L. M. Venanzi, F. Bachechi, P. Mura, L. Zambonelli, *Angew. Chem.* 90, 826 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 778 (1978).
- [2] M. Ciriano, M. Green, J. A. K. Howard, J. Proud, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, C. A. Tsipis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 801.
- [3] J. Fornies, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1006.
- [4] G. K. Barker, M. Green, T. P. Onak, F. G. A. Stone, C. B. Ungermann, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 169.
- [5] Programm LAME („Lagoon with Magnetic Equivalence“, C. W. Haigh, University College, Swansea).
- [6] J. P. Jesson in E. Muetterties: *Transition Metal Hydrides*. Marcel Dekker, New York 1971, Kap. IV.
- [7]  $^{195}\text{Pt}$ - und  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebungen bezogen auf ext.  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- [8] N. M. Boag, J. Browning, C. Crocker, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. Murray, J. L. Spencer, *J. Chem. Res. (M)* 1978, 2962.

## Stabile Aza- und Diaza-cyclopentadienylumsalze<sup>[1]</sup>

Von Rudolf Gompper und Klaus Bichlmayer<sup>[\*]</sup>

Die nach den Aromatizitätskriterien zu erwartende Antiaromatizität von Cyclopentadienyl-Kationen ist experimentell nachgewiesen<sup>[2]</sup>. Aus den Untersuchungen über Azacyclobutadiene<sup>[3, 4]</sup> darf man schließen – und MO-Rechnungen<sup>[5]</sup> weisen in dieselbe Richtung –, daß der antiaromatische Charakter von Aza- und 1,3-Diaza-cyclopentadienyl-Kationen schwächer ist als der von Cyclopentadienyl-Kationen. Diese sollten sich darüber hinaus durch Donorgruppen, vornehmlich Dialkylaminogruppen, stabilisieren lassen.



Läßt man einen Überschuß von Diethyl(trimethylsilyl)amin auf Tetrachlor-2*H*-imidazol (1)<sup>[6]</sup> in Tetrahydrofuran zunächst bei  $-70^\circ\text{C}$ , dann bei Raumtemperatur einwirken, so scheiden sich hellgelbe Nadelchen ab, bei denen es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten sowie nach den Reaktionen um das 2,4,5-Tris(diethylamino)-1,3-diaza-cyclopentadienylchlorid (2) handelt (Tabelle 1). Der salzartige Charakter von (2) wird u. a. dadurch gesichert, daß es ohne wesentliche Eigenschaftsänderungen in das gleichfalls gelbe Perchlorat (3) umgewandelt werden kann (Tabelle 1).

Die Hydrolyse von (2) mit wäßriger Salzsäure liefert erwartungsgemäß Parabansäure. Von präparativem Interesse sind die Umsetzungen von (2) mit 2-Aminobenzothiazol, 2,3-Dimethylbenzothiazoliumperchlorat und 1,2-Dimethylchinoliniumperchlorat, aus denen das orange Merocyanin (4), der rote Cyaninfarbstoff (6) bzw. das rote Chinoliniumsalz (7) hervorgehen. (4) reagiert mit Dimethylsulfat zum orangefarbenen Aza-cyaninfarbstoff (5) (Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. K. Bichlmayer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

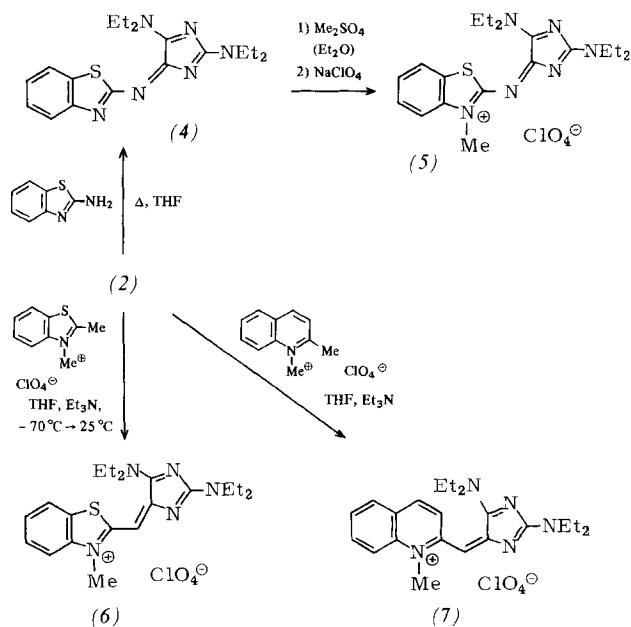
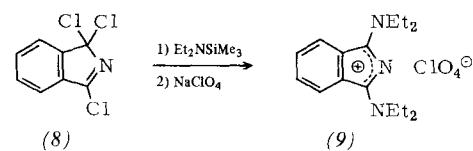


Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen.

(2), Ausb. 74 %, $\text{Fp} = 63\text{--}67^\circ\text{C}$ (aus THF); IR (KBr): 2940, 1660 (schwach), 1610, 1575 $\text{cm}^{-1}$
(3), Ausb. 61 %, $\text{Fp} = 83\text{--}84^\circ\text{C}$ (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ); UV (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 330\text{ nm}$ (4.30); IR (KBr): 2985, 2970, 2940, 1660 (schwach), 1610, 1570, 1090 $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 1.28$ (mc; 18 H), 3.61 (q; 8 H), 3.72 (q; 4 H); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 12.44, 13.90, 44.82, 47.15, 168.99$ (C-4/S), 173.07 (C-2)
(4), Ausb. 44 %, $\text{Fp} = 146^\circ\text{C}$ (aus Et <sub>2</sub> O); UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 480$ (4.01), 445 (4.30), 425 (4.27), 260 nm (3.88)
(5), Ausb. 75 %, hellorange Nadelchen, $\text{Fp} = 310^\circ\text{C}$ (Zers.); UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 480$ (4.18), 450 (4.40), 405 (4.24), 385 (4.26), 370 (4.19)
(6), Ausb. 51 %, rote Nadeln (aus iPrOH/MeOH), $\text{Fp} = 260\text{--}263^\circ\text{C}$ (Zers.); UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 575$ (4.55), 500 (4.51), 410 (3.87), 390 (4.03), 375 nm (4.02)
(7), Ausb. 75 %, tiefrote glänzende Nadelchen (aus iPrOH), $\text{Fp} = 265\text{--}266^\circ\text{C}$ (Zers.); UV/VIS (EtOH): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 550$ (4.55), 520 (4.48), 390 (3.94), 260 (4.21), 230 (4.26)
(9), Ausb. 66 %; hellgelbe Rhomben (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ), $\text{Fp} = 133\text{--}135^\circ\text{C}$ ; UV (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 375$ (3.84), 295 nm (4.20); IR (KBr): 2980, 2940, 1650, 1600, 1580, 1480, 1090 $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 1.43$ (t; 6 H), 1.53 (t; 6 H), 4.05 (q; 4 H), 4.18 (q; 4 H), 7.75–8.2 (m, 4 H)

Auch von Aza-cyclopentadienyl-Kationen lassen sich stabile Derivate herstellen. Ebenso wie (2) aus (1) erhält man aus



Trichlor-1*H*-isoindol (8)<sup>[7]</sup> das hellgelbe 1,3-Bis(diethylamino)-2-aza-indenylperchlorat (9) (Tabelle 1).

Eingegangen am 12. Dezember 1978 [Z 138]

- [1] Donor/Acceptor-substituierte aromatische Systeme, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: R. Gompper, K. Schönaüger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] a) R. Breslow, J. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2110 (1972); b) F. P. Lossing, J. C. Traeger, *ibid.* 97, 1579 (1975).
- [3] B. M. Adger, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1975, 45.
- [4] G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper, *Angew. Chem.* 85, 918 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 847 (1973).
- [5] H.-U. Wagner, persönliche Mitteilung.