

mit den entsprechenden Werten in 1^- korrelieren. Unabhängig von der Länge der Polymethylenkette zeigen 2^- - 4^- somit ein dem Anthracenophan 1^- (mit erzwungener räumlicher Nachbarschaft der Anthracenfragmente) analoges Verhalten^[6].

Die Dianionen 1^{2-} und 2^{2-} ($2K^+$ oder $2Li^+$) geben hochaufgelöste 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, ein Hinweis auf Singulett-Zustände [$1^{2-}/2K^+$: 1H -NMR (300 MHz, $[D_8]Tetrahydrofuran$ (THF), $-30^\circ C$): $\delta = 5.11$ (H-1, H-4, H-5, H-8), 5.55 (H-2, H-3, H-6, H-7), 1.84 (CH_2); ^{13}C -NMR (75 MHz, $[D_8]THF$, $-30^\circ C$): $\delta = 116.2$, 117.2 (C-1 - C-4, C-5 - C-8), 112.6 (C-9, C-10), 141.9 (C-11 - C-14), 23.2 (CH_2); $2^{2-}/2K^+$: 1H -NMR: $\delta = 7.33$ (H-1, H-8), 6.55 (H-2, H-7), 6.04 (H-3, H-6), 6.55 (H-4, H-5), 5.07 (H-10), 4.17 (CH_2); ^{13}C -NMR: $\delta = 122.5$, 125.7, 124.4, 111.2 (C-1 - C-4, C-5 - C-8), 120.7 (C-9), 85.2 (C-10), 144.7, 139.4 (C-11 - C-14), 76.4 (CH_2)]. Aus der den Spektren inhärenten Symmetrie folgt, daß, wie bei den Radikalanionen, die Ladung gleichmäßig über beide Anthracenringe verteilt ist.

Die Ladungsverteilung sowie die Spinmultiplizität von 2^- und 2^{2-} hängen jedoch empfindlich von den experimentellen Bedingungen ab: In einem Solvens-Gegenion-System [K^+ , 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF)], das eine enge Wechselwirkung zwischen Anion und Kation ermöglicht, muß aus der Beobachtung von sieben unterschiedlichen ESR-Kopplungskonstanten für 2^- ($6 \times 2H$, $1 \times 1H$) auf die Lokalisation der Spindichte in einer Anthracen-Einheit geschlossen werden. Für $2^{2-}/2K^+$ läßt sich im Glas (MTHF oder HMPT, $-170^\circ C$) ESR-spektroskopisch ein Triplett-Diradikal (Nullfeldparameter $D = 8.4$ mT) nachweisen.

Es gelingt nicht, 3^{2-} und 4^{2-} ($2K^+$, $[D_8]THF$) durch gut aufgelöste 1H -NMR-Spektren zu charakterisieren. ESR-spektroskopisch lassen sich jedoch auch hier [$2K^+$, MTHF oder HMPT (Glas), $-140^\circ C$ bis $-170^\circ C$; $D = 5.5$ bzw. 3.5 mT] Triplett-Zustände nachweisen.

Der Übergang zu den Radikaltrianionen und Tetraanionen erzeugt neue Bindungsverhältnisse. Den ESR-Kopplungskonstanten zufolge bleibt bei 2^{3-} - 4^{3-} auch in Lösungsmitteln mit guter Kationensolvatation die Spindichte jeweils in einer elektroaktiven Einheit lokalisiert. Bezeichnend ist zudem, daß die Kopplungskonstanten in 2^{3-} - 4^{3-} nur geringfügig ($\Delta a_H \leq 0.04$ mT) von denen in 2^{2-} - 4^{2-} (MTHF, Lokalisation der Spindichte) abweichen und in guter Näherung ($\Delta a_H \leq 0.06$ mT) doppelt so groß sind wie die für 2^{2-} - 4^{2-} in DME/HMPT (Delokalisation der Spindichte) gemessenen Werte.

Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Tetraanionen 2^{4-} - 4^{4-} entsprechen denjenigen des Anthracen-Dianions und 9-Methylantracen-Dianions. 2^{4-} - 4^{4-} bauen sich somit aus zwei weitgehend unabhängigen Dianionfragmenten auf.

Für die sich aus 2 ableitenden Anionen sind „anti“- und „syn“-Konformationen mit unterschiedlicher Wechselwirkung der Redoxzentren denkbar. Die Analogie der (symmetrischen) Spindichteverteilung in 1^- und 2^- sowie der π -Ladungsverteilung in den Singulett-Dianionen 1^{2-} und 2^{2-} läßt sich am ehesten durch eine Dianthrylethan-Vorzugskonformation mit verdeckten oder partiell verdeckten π -Einheiten erklären. Dieser Schluß gilt nicht für den Triplett-Zustand von 2^{2-} (und von 3^{2-} und 4^{2-}): Der aus dem Nullfeldparameter D abgeschätzte mittlere Abstand der ungepaarten Elektronen in Triplett- 2^{2-} beträgt 6.9 Å (3^{2-} : 8.0 Å, 4^{2-} : 9.3 Å), ein Wert, der eher mit einer anti(s-trans)-Anordnung der Elektrophore vereinbar ist.

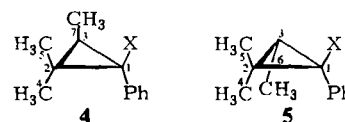
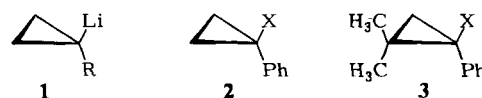
Eingegangen am 8. Oktober 1982 [Z. 172]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 288-298

- [1] J. S. Lindsey, D. C. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4498.
- [2] J. H. Golden, *J. Chem. Soc.* 1961, 3741.
- [3] E. de Barry Barnett, M. A. Matthews, *Chem. Ber.* 59 (1926) 768; M. Doney, G. F. R. Lapouyade, H. Bouas-Laurent, *Fr. Pat.-Anm.* 2314165 (1977).
- [6] F. Gerson, W. B. Martin, Jr., C. Wydler, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1318.

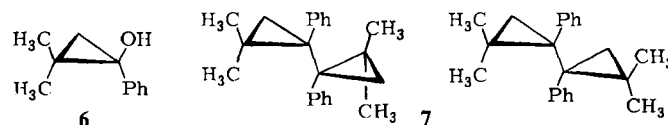
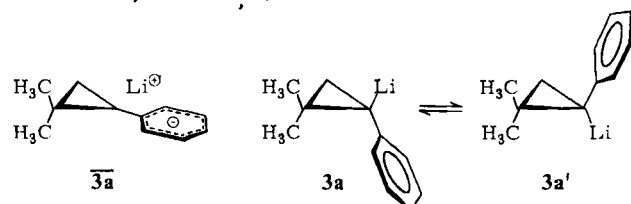
1-Lithio-1-phenyl-cyclopropane – Struktur und Dynamik**

Von Detlef Hoell, Christoph Schnieders und Klaus Müllen*

Lithiocyclopropane 1 gelten als Modellsysteme für konfiguratativ stabile Carbanionen^[1-3]. Ihre Eigenschaften lassen sich durch Variation des Substituenten R drastisch verändern. Wir beschreiben die Struktur und Dynamik der 1-Lithio-1-phenyl-cyclopropane 2a-5a sowie die Stereochemie der Metallierungsreaktion. Für 2a-5a sind kovalente oder, wie im Benzylolithium, partiell ionische Strukturen denkbar; je nach der relativen Energie von 3a und 3a' sollte sich auch eine Konfigurationsumwandlung nachweisen lassen.



a, X = Li; b, X = H; c, X = Br



Für die Herstellung von 3a-5a erwies sich die Umsetzung der Bromide 3c-5c mit Lithium bei tiefen Temperaturen der Metallierung von 3b-5b mit *n*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butylalkoholat^[5] überlegen.

Chemisch ließ sich die Struktur der lithiierten Verbindungen durch Protonierung, Oxidation mit Sauerstoff sowie oxidative Kupplung mit Cu^{II} -Salzen beweisen; dabei entstanden aus 3a der Kohlenwasserstoff 3b, der Alkohol 6 bzw. das Bicyclopropyl-System 7 (als Gemisch der *meso*-

* Prof. Dr. K. Müllen, D. Hoell, C. Schnieders
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
Wir danken Prof. Dr. G. Boche, Universität Marburg, für Diskussionsbeiträge und für unveröffentlichte Ergebnisse.

und (+)/(-)-Formen). Die Bindungssituation in **3a** wird durch die folgenden NMR-spektroskopischen Befunde erhellt (siehe Tabelle 1): 1) Die in den Tieftemperatur-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **3a** (< -60 °C) erkennbare Nichtäquivalenz der geminalen Methylgruppen, die nur mit der Fixierung des Metalls auf einer Seite der Dreiringebene vereinbar ist. 2) Die Hochfeldverschiebung der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Phenyl-Signale von **3a** gegenüber denen von **3b** (höhere Ladungsdichte im Phenylrest von **3a** als in dem von **3b**). 3) Die Tieffeldverschiebung des ¹³C-NMR-Signals von C-1 beim Übergang von **3b** zu **3a** (im Unterschied zu einer Hochfeldverschiebung des entsprechenden Signals bei der Lithiierung des Cyclopropan-Stammsystems), die ein Hinweis auf einen erhöhten sp²-Charakter des carbanionischen C-Atoms in **3a** ist.

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen [a] von **3a–5a** bzw. **3a–3c**.

	¹ H-NMR								
	3-H	4-H	5-H	6(7)-H	o-H	m-H	p-H		
3a	0.17	0.80	1.04	—	6.35	6.57	6.00		
	0.53				6.46				
4a	0.24	0.79	0.99	1.05	6.40	6.58	6.00		
5a	[b]	0.8 [b, c]	1.24	0.9 [b, c]	6.24	6.6 [b]	5.84		
	¹³ C-NMR								
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	o-C	m-C	p-C	ipso-C
3a	46.5	19.2	(29.5,	32.1,	25 [b]) [c]	123.0 124.1	126.7 127.9	112.2	163.9
3b	29.8	18.9	18.3	(20.3,	27.4) [c]	127.3	128.4	125.5	140.2
3c	46.2	23.4	27.9	(23.2,	26.1) [c]	129.2 [c]	128.2 [c]	127.5 [c]	142.4

[a] δ-Werte; die Spektren von **3a–5a** wurden in [D₆]Tetrahydrofuran bei -80 °C [300 (¹H-NMR) und 75 MHz (¹³C-NMR)] gemessen, die Spektren von **3b** und **3c** in CDCl₃ bei Raumtemperatur (20 MHz). [b] Partielle Signalüberlagerungen erschweren eine exakte Bestimmung der chemischen Verschiebungen. [c] Die Zuordnung der Signale ist nicht gesichert.

Charakteristisch für **3a** sind auch die dynamischen Eigenschaften. Oberhalb von -45 °C verbreitern sich die beiden ¹H-NMR-Signale der Methylgruppen in **3a** und fallen schließlich, wie für eine in der NMR-Zeitskala schnelle Umwandlung **3a** ⇌ **3a'** erwartet, zusammen. Die Aktivierungsbarriere dieses Prozesses ist mit ΔG[‡] (4 °C) = 56 ± 2 kJ mol⁻¹ (ΔS[‡] = -137 J K⁻¹ mol⁻¹) deutlich geringer als die (abgeschätzte) der entsprechenden Umwandlung beim Lithiocyclopropan.

Sämtliche Befunde lassen sich durch den Beitrag einer ionischen Grenzstruktur zum Grundzustand des (vorherrschend) kovalenten Lithiocyclopropans **3a** erklären, jedoch ist auch die Beteiligung temperaturabhängiger Ionenpaar-Gleichgewichte nicht auszuschließen. Die Annahme, daß die Konfigurationsinversion in **3a** über einen Übergangszustand mit stärker ionischem Charakter verläuft, wird dadurch gestützt, daß Lösungsmittel mit stärker (schwächer) Kation-solvatisierenden Eigenschaften die Umwandlung beschleunigen (verlangsamen). Die Inversionsbarriere ist bei höheren Substratkonzentrationen niedriger. Dies sowie die stark negative Aktivierungsentropie weisen auf die Beteiligung von Aggregatstrukturen hin.

Die Behinderung der Phenylrotation durch einen partiellen Doppelbindungscharakter der C-1-C-Phenyl-Bindung führt im ¹H-NMR-Spektrum von **3a** unterhalb von -10 °C zu einer paarweisen Aufspaltung der Signale der *ortho*- und *meta*-ständigen Phenylprotonen. Die für die Lithiosysteme charakteristische Bevorzugung einer Konformation mit nicht-bisektierter Anordnung von Cyclopropan- und Phenylring wird durch die Äquivalenz der *ortho*- und *meta*-Phenylprotonen in **2a** belegt.

Die Konfigurationsinversion impliziert bei **3a** eine Enantiomeren-, bei **4a** aber eine Diastereomerenumwandlung. Die Untersuchung von Verbindungen des Typs **4** verspricht Information über den stereochemischen Verlauf der Metallierungs- und Abfangreaktionen. Wir haben **4c** diastereomerenrein hergestellt. Die Metallierung von reinem **4c** führt aber, ebenso wie die eines 1:1-Gemisches von **4c** und **5c**, zu einem 5:1-Gemisch der Lithioderivate **4a** und **5a**. Es ist anzunehmen, daß konfigurationslabile Cyclopropylradikale als Zwischenstufe auftreten^[23], aus denen bevorzugt das thermodynamisch stabilere Produkt entsteht. In Abhängigkeit von der Temperatur der Abfangreaktion werden bei der Protonierung folgende Gemische erhalten: 25 °C: **4b** : **5b** ≈ 1.3 : 1; -78 °C: **4b** : **5b** ≈ 2 : 1. Offensichtlich kann durch diese Reaktion

das Diastereomerenverhältnis der Organolithiosysteme nicht korrekt ermittelt werden.

Eingegangen am 8. Oktober 1982 [Z 173]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 299–306

- [1] M. P. Periasamy, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2631, zit. Lit.
- [2] G. Köbrich, D. Merkel, K. Imkamp, *Chem. Ber.* 106 (1973) 2017.
- [3] J. W. Henderson, *Chem. Soc. Rev.* 2 (1973) 397.
- [5] M. Schlosser, P. Schneider, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2404.
- [23] G. Boche, D. R. Schneider, H. Wintermayr, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5697; G. Boche, D. R. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2327.

Allyl(hydrido)platin(II)-katalysierte partielle Hydrierung von Dienen

Von Roberta Bertani, Giovanni Carturan* und Alberto Scrivanti

Schon früher hatten wir beobachtet, daß [(η³-C₃H₅)Pt(L)H] **2** in Toluol zwischen -80 und -30 °C stabil ist, oberhalb von -20 °C jedoch unter Propen-Freisetzung zerfällt^[1]. Als Zwischenstufe tritt, wie NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen, die 14-Elektronen-Pt⁰-Spezies **3** auf.

Das ¹H-NMR-Spektrum von „**2b**“ bei -32 °C beweist die Anwesenheit des Isomers **3b** (δ = 5.86, H^a, J_{H^a-CH₃} = 6.3

[*] Prof. Dr. G. Carturan, Dr. R. Bertani, Dr. A. Scrivanti
Centro Chimica Metallorganica CNR
via Marzolo 9, Padova (Italien)