

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 sp^2 -Charakter des carbanionischen C-Atoms in **3a** ist.

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** diastereomererein 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 Abfangsreaktion 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

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

[a] δ -Werte; die Spektren von **3a**-**5a** wurden in $[D_6]$ Tetrahydrofuran bei -80 °C [300 (¹H-NMR) und 75 MHz (¹³C-NMR)] gemessen, die Spektren von **3b** und **3c** in $CDCl_3$ 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** \rightleftharpoons **3a'** erwartet, zusammen. Die Aktivierungsbarriere dieses Prozesses ist mit $\Delta G^+ (4^\circ C) = 56 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta S^+ = -137 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 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 Lithiocyclopropan **3a** erklären, jedoch ist auch die Beteiligung temperaturabhängiger Ionenpaar-Gleichgewichte nicht auszuschließen. Die Annahme, daß die Konfigurationsinversion in **3a** über einen Übergangszustand mit starker ionischem Charakter verläuft, wird dadurch gestützt, daß Lösungsmittel mit starker (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.

das Diastereomererverhältnis 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. Imkampe, *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

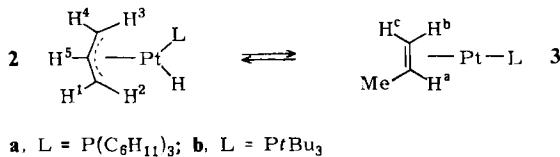
Von Roberta Bertani, Giovanni Carturan* und Alberto Scrivanti

Schon früher hatten wir beobachtet, daß $[(\eta^3-C_3H_5)Pt(L)H]$ **2** in Toluol zwischen -80 und -30 °C stabil ist, oberhalb von -20 °C jedoch unter Propen-Freisetzung zerfällt^[3]. 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** ($\delta = 5.86, H^a, J_{H^a-CH_2} = 6.3$

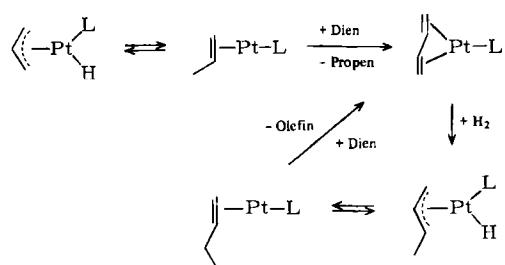
[*] Prof. Dr. G. Carturan, Dr. R. Bertani, Dr. A. Scrivanti
Centro Chimica Metallorganica CNR
via Marzolo 9, Padova (Italien)

Hz; 4.93, H^b, $J_{\text{H}^{\text{a}}, \text{H}^{\text{b}}}$ = 10.2, $J_{\text{H}^{\text{a}}, \text{Pt}}$ = 83 Hz; 5.03, H^c, $J_{\text{H}^{\text{a}}, \text{H}^{\text{c}}}$ = 15.3, $J_{\text{H}^{\text{a}}, \text{Pt}}$ = 103 Hz). Bei dieser Temperatur stellt sich das Gleichgewicht **2b** ⇌ **3b** (70 : 30) langsam ein; bei -81 °C ist nur **2b** nachzuweisen. Die gleiche Isomerisierung ist vom Komplex [(η³-C₃H₅)Ni(PF₃)H]^[6], dem Beispiel par excellence für diese Art von Gleichgewicht, und von d⁶-Organometall-Verbindungen bekannt^[7].



Die Hydrido-Komplexe 2 katalysieren bei tiefer Temperatur die partielle Hydrierung konjugierter Diene zu Monoolefinen (Butadien → 1-Buten; Isopren → 2-Methyl-1-butene; 2,3-Dimethylbutadien → 2,3-Dimethyl-1-butene). Der Verlauf dieser Reaktionen (konstanter H₂-Druck) bei –78 °C wurde gaschromatographisch verfolgt. Nach Zugabe des Dienls wird sofort quantitativ Propen freigesetzt, auch wenn kein H₂ zugegen ist. In Abwesenheit des Dienls reagieren die Pt^{II}-Komplexe 2 bei tiefer Temperatur nicht mit H₂. Die Dienkonzentration nimmt mit der Zeit linear ab (bis zu 95% Substratverbrauch), die Reaktion ist also pseudo-nullter Ordnung. Die Selektivität dieser Reaktion beträgt in allen Fällen 100%, d. h. die Monoolefine werden nicht weiterhydriert.

Die Geschwindigkeitskonstanten nehmen mit sinkendem H₂-Druck linear ab (siehe Tabelle im Supplement); daraus folgt, daß die H₂-Aktivierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Die Erniedrigung der „katalytischen Aktivität“ bei Temperaturerhöhung ist somit auf die dabei abnehmende H₂-Konzentration zurückzuführen. Alle Befunde lassen sich mit dem in Schema 1 skizzierten Mechanismus deuten.



Schema 1

Die Selektivität der Umsetzungen ist eine Folge des Gleichgewichts $2 \rightleftharpoons 3$ und der Tatsache, daß H₂ durch die Dien-Pt⁰-Zwischenstufe aktiviert wird. Der vorgeschlagene Mechanismus ist – anders als Alternativen – in Einklang mit dem Reaktionsverhalten von η³-Allyl(hydrido)übergangsmetall-Verbindungen^[9] und koordinativ stark ungesättigten Komplexen^[10].

Eingegangen am 15. Oktober,
in veränderter Fassung am 20. Dezember 1982 [Z 177]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 228-233

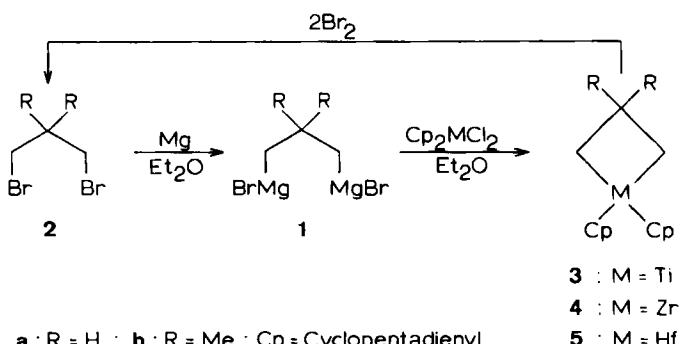
- [3] G. Carturan, A. Scrivanti, F. Morandini, *Angew. Chem.* 93 (1981) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 112.
 - [6] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 82 (1970) 699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 736.

- [7] a) F. Nixon, B. J. Wilkins, *J. Organomet. Chem.* 80 (1974) 129; b) J. W. Byrne, H. U. Blaser, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3871; c) T. H. Tulip, J. A. Ibers, *ibid.* 101 (1979) 4201.
 - [9] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 324.
 - [10] N. M. Boag, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1200; siehe auch zit. Lit. in [7] und E. O. Sherman, P. R. Schreiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 223.

Zircona- und Hafnacyclobutane – Ein neuer Weg zu Metallacyclobutanen

*Von Johannes W. F. L. Seetz, Gerrit Schat,
Otto S. Akkerman und Friedrich Bickelhaupt**

Metallacyclobutane der Übergangsmetalle wurden in jüngster Zeit intensiv untersucht. Wir berichten hier über die erste allgemeine Methode zu ihrer Herstellung: die Umsetzung von 1,3-Dimagnesioalkanen mit Metalldihalogeniden. Voraussetzung für die Anwendung dieses schon lange bekannten Syntheseprinzips ist die vor kurzem entwickelte einfache Herstellung des 1,3-Bis(bromomagnesio)propans **1a** aus 1,3-Dibrompropan **2a**^[15a] und seines 2,2-Dimethyllderivates **1b** aus **2b**^[15b]. Die Effektivität der neuen Methode sei am Beispiel der Metallacyclobutane der 4B-Metalle demonstriert.



Die Umsetzung von **1b** mit Dichlorodicyclopentadienyltitan, -zirconium oder -hafnium ergibt die Metallacyclobutane **3b**, **4b** bzw. **5b**, die durch Elementaranalyse (**4b**, **5b**), durch Umsetzung mit Brom zu **2b** sowie durch ihre Spektren charakterisiert wurden. Besonders typisch ist die Hochfeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals der quartären Kohlenstoffatome bei den 2,2-Dimethylderivaten; die Ursache ist ein Abschirmungseffekt des Cp_2M -Fragments, der nur in einem Vierring möglich ist (Tabelle 1).

Tabelle 1. NMR-Daten von **3b**, **4b** und **5b** [a].

| ¹ H-NMR δ -Werte [b] | | | | ¹³ C-NMR δ -Werte ('J _{CH} [Hz]) | | | |
|---|-----------------|-----------------|-------------------------------|--|------------------|-------------------------------|-------------|
| | CH ₃ | CH ₂ | C ₅ H ₅ | CH ₃ | CH ₂ | C ₅ H ₅ | C(β) |
| 3b | 1.01 | 2.46 | 5.43 | 38.1, q (124) | 83.4, t (137) | 110.8, d (172) | 5.4, s — |
| 4b | 1.19 | 1.87 | 5.57 | 40.2, q/m (125) | 66.4, t (133) | 109.2, d/m (171) | 7.4, s — |
| 5b | 1.28 | 1.81 | 5.53 | 39.7, q (124) | 71.7, t (130) | 108.9, d (173) | 7.4, s — |

[a] Bruker WM250-Spektrometer; in $[D_6]$ Toluol bei -30°C . [b] Alle Signale sind Singletts

[*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Dr. O. S. Akkerman, Drs. J. W. F. L. Seetz,
G. Schat
Vakgroep Organische Chemie, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam (Nederlande)