

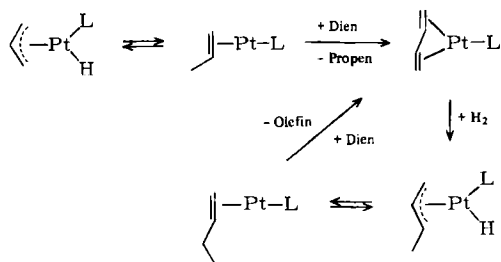
H_z; 4.93, H^b, $J_{H^a, H^c} = 10.2$, $J_{H^b, Pt} = 83$ Hz; 5.03, H^c, $J_{H^a, H^c} = 15.3$, $J_{H^c, Pt} = 103$ Hz). Bei dieser Temperatur stellt sich das Gleichgewicht $2b \rightleftharpoons 3b$ (70 : 30) langsam ein; bei -81°C ist nur **2b** nachzuweisen. Die gleiche Isomerisierung ist vom Komplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PF}_3)\text{H}]^{[6]}$, dem Beispiel par excellence für diese Art von Gleichgewicht, und von d⁶-Organometall-Verbindungen bekannt^[7].



a, L = P(C₆H₁₁)₃; b, L = PtBu₃

Die Hydrido-Komplexe **2** katalysieren bei tiefer Temperatur die partielle Hydrierung konjugierter Diene zu Monoolefinen (Butadien → 1-Buten; Isopren → 2-Methyl-1-buten; 2,3-Dimethylbutadien → 2,3-Dimethyl-1-buten). Der Verlauf dieser Reaktionen (konstanter H₂-Druck) bei -78°C wurde gaschromatographisch verfolgt. Nach Zugabe des Diens wird sofort quantitativ Propen freigesetzt, auch wenn kein H₂ zugegen ist. In Abwesenheit des Diens 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 η^3 -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.

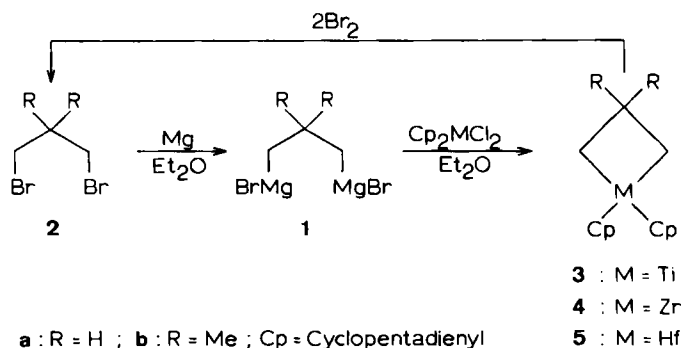
[6] H. Bönemann, *Angew. Chem.* 82 (1970) 699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 736.

- [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 Synthesprinzips ist die vor kurzem entwickelte einfache Herstellung des 1,3-Bis(bromomagnesio)propan **1a** aus 1,3-Dibrompropan **2a**^[15a] und seines 2,2-Dimethylderivates **1b** aus **2b**^[15b]. Die Effektivität der neuen Methode sei am Beispiel der Metallacyclobutane der 4B-Metalle demonstriert.



Die Umsetzung von **1b** mit Dichlorodicyclopentadienyl-titan, -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 ¹³C-NMR-Signals der quartären Kohlenstoffatome bei den 2,2-Dimethylderivaten; die Ursache ist ein Abschirmungseffekt des Cp₂M-Fragmentes, der nur in einem Vierring möglich ist (Tabelle 1).

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

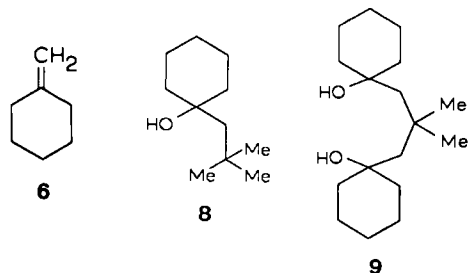
	¹ H-NMR δ-Werte [b]				¹³ C-NMR δ-Werte (¹ J _{CH} [Hz])			
	CH ₃	CH ₂	C ₅ H ₅	CH ₃	CH ₂	C ₅ H ₅	C(β)	
3b	1.01	2.46	5.43	38.1, q (124)	83.4, t (137)	110.8, d (172)	5.4, s	—
4b	1.19	1.87	5.57	40.2, q/m (125)	66.4, t (133)	109.2, d/m (171)	7.4, s	—
5b	1.28	1.81	5.53	39.7, q (124)	71.7, t (130)	108.9, d (173)	7.4, s	—

[a] Bruker WM250-Spektrometer; in [D₈]Toluol bei -30°C . [b] Alle Signale sind Singulett.

[*] 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 (Niederlande)

Versuche zur analogen Herstellung von **3a** und **4a** liefern nur indirekte Beweise für die Bildung der Metallacyclobutane in niedriger Ausbeute: Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Brom ergibt **2a** (< 1 bis 5%) und größere Anteile 1,2,3-Tribrompropan, die auf die Anwesenheit einer durch β -Wasserstoff-Abspaltung entstandenen Allylmetallverbindung hinweisen.

In Übereinstimmung mit Berechnungen^[9] nimmt die Stabilität der Metallacyclobutane von den Titan- zu den Hafnium-Verbindungen zu: Die Halbwertszeiten der 2,2-Dimethyl-derivate betragen ca. 1–2 h (**3b**), 3 h (**4b**) und 9 d (**5b**). Bemerkenswert ist, daß **4a**, **4b** und **5b** bisher nicht beschrieben wurden; vermutlich sind sie auf dem für Titanacyclobutane beschriebenen Weg^[1] nicht zugänglich.



3b, **4b** und **5b** zeigen überraschende Unterschiede im chemischen Verhalten: Bei Umsetzung mit Cyclohexanon (Diethylether, 0 °C) entsteht aus **3b** nur **6**; aus **4b** werden neben Spuren von **6** als Hauptprodukte **8** und **9** im Verhältnis 45:55 gebildet, und aus **5b** wird nur **8** erhalten. Wir nehmen an, daß **3b** zu einem Metall-Carben-Komplex (und Isobuten) fragmentiert^[18], der mit Cyclohexanon nach Art der Wittig-Reaktion zu **6** reagiert. Bei **4b** und **5b** findet hingegen eine normale Addition der Metallalkylverbindung an die Carbonylgruppe statt; die Unterschiede im Reaktionsverhalten von **4b** und **5b** bedürfen noch weiterer Klärung.

Eingegangen am 25. Oktober,
in veränderter Fassung am 2. Dezember 1982 [Z 185]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 234–242

- [1] T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6876; J. B. Lee, G. J. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikariya, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *ibid.* 103 (1981) 7358.
[9] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 297, 448, zit. Lit.
[15] a) J. W. F. L. Seetz, F. A. Hartog, H. P. Böhm, C. Blomberg, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1497; b) J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6848.
[18] R. H. Grubbs et al., zitiert in *Chem. Eng. News* 60 (1982) Nr. 16, S. 34.

Synthese und Strukturbestimmung von [AsPh₄][Ru₆H(μ-O=CNMe₂)₂(μ-CO)₄(CO)₁₄]·Me₂C=O; ein cyclisches Hydrido-Hexametall-Anion**

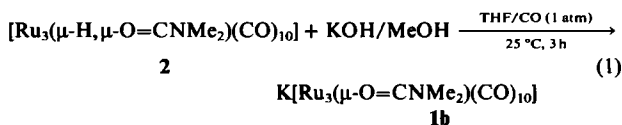
Von Neil M. Boag, Carolyn B. Knobler und
Herbert D. Kaesz*

Wir beabsichtigen, Einkristalle mit dem Triruthenium-Anion [Ru₃(μ-O=CNMe₂)₂(μ-CO)₃(CO)₇][–] zu untersuchen.

[*] Prof. Dr. H. D. Kaesz, Dr. N. M. Boag, Dr. C. B. Knobler
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California
Los Angeles, CA 90024 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation (H. D. K.) und durch eine NATO-SERC-Fellowship (N. M. B.) unterstützt.

Durch Umsetzung von Ru₃(CO)₁₂ mit C(NMe₂)₄ erhielten wir zwar quantitativ das Hexamethylguanidiniumsalz **1a** dieses Anions^[1], doch eignen sich die Kristalle nicht zur Röntgen-Strukturanalyse. Wir versuchten nun, das Kaliumsalz **1b** durch Deprotonierung des neutralen Vorläufers **2** zu gewinnen.



Das Salz **1b** ist ein bequemes Edukt für Metathese-Reaktionen. Bei seiner Synthese müssen jedoch die in Gl. (1) angegebenen Bedingungen genau eingehalten werden, da die Zersetzung von **2** – höchstwahrscheinlich durch Angriff von OH[–] am C-Atom des koordinierten CO – mit der gewünschten Deprotonierung konkurriert. Bei schneller Zugabe der Base entsteht eine dunkle, mikrokristalline Verunreinigung, deren Tetraphenylarsoniumsalz sich als die Titelverbindung **3** erwies. Wir konnten **3** mit 45% Ausbeute einfach durch Zusatz der Base zu einer siedenden Lösung von **2** in Tetrahydrofuran (THF) bei Abwesenheit von CO und Zugabe von AsPh₄Cl erhalten.

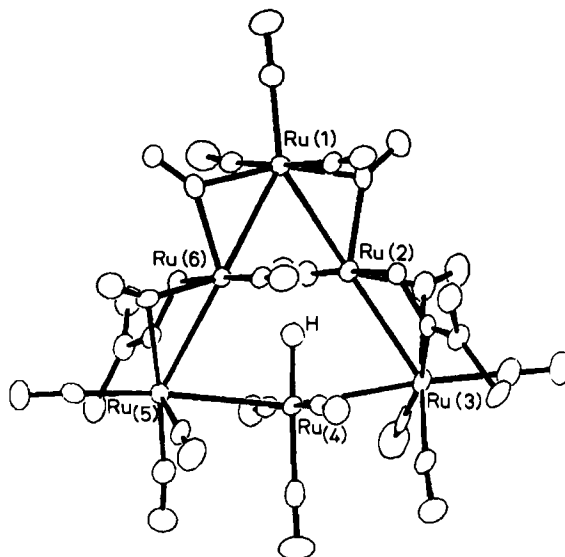


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des sechskernigen Anions der Titelverbindung **3** im Kristall.

Die Kristallstruktur von **3** (Fig. 1) wurde aus den bei –156 °C gesammelten Daten abgeleitet. Im sechsgliedrigen gefalteten Metallring gibt es zwei Ebenen, die einander schneiden: Ru₂, Ru₄ und Ru₆ definieren die eine, Ru₁, Ru₃ und Ru₅ die andere. Auf ihrer Schnittlinie (Ru₁...Ru₄) befindet sich ein H-Atom, und zwar innerhalb des Metallringes; der Abstand zu Ru₄ beträgt 1.50(11) Å und der mittlere Abstand zu Ru₂ sowie Ru₆ 2.07 Å.

Ein sechsgliedriger Metallring ohne transannuläre Bindungen erreicht mit 96 (6 × 16) Valenzelektronen eine abgeschlossene Schale. Ein vor kurzem beschriebener planarer Hexametallcluster, Os₆(CO)₁₇[P(OMe)₃]₄^[2], enthält 90 Valenzelektronen; eine abgeschlossene Schale wird formal dadurch erreicht, daß sich im Sechsering ein Dreiering mit drei 2.834–2.848 Å langen Metall-Metall-Bindungen bildet. Das komplexe Anion der Titelverbindung enthält nun 92 Valenzelektronen, von denen sechs den beiden O=CNMe₂-Brücken entstammen; hier sind somit zwei Me-