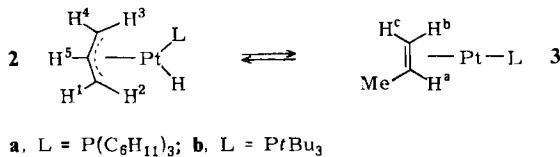
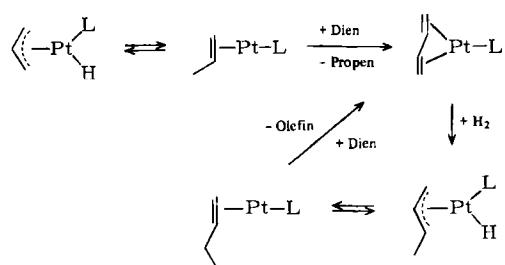


Hz; 4.93, H^b, $J_{\text{H}^{\text{a}}, \text{H}^{\text{b}}}$ = 10.2, $J_{\text{H}^{\text{a}}, \text{Pt}}$ = 83 Hz; 5.03, H^c, $J_{\text{H}^{\text{a}}, \text{H}^{\text{c}}}$ = 15.3, $J_{\text{H}^{\text{a}}, \text{Pt}}$ = 103 Hz). Bei dieser Temperatur stellt sich das Gleichgewicht **2b** ⇌ **3b** (70 : 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

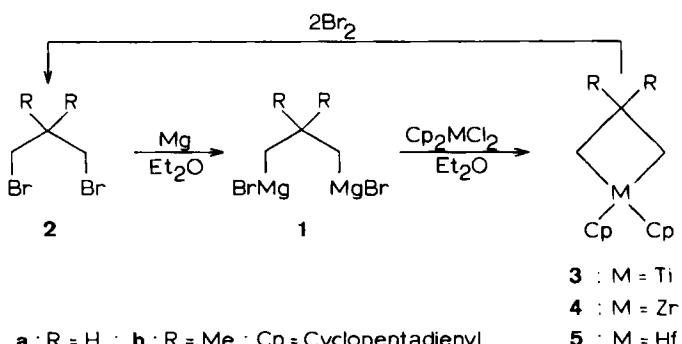
- [3] G. Carturan, A. Scrivanti, F. Morandini, *Angew. Chem.* 93 (1981) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 112.
 - [6] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 82 (1970) 699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 736.

- [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].

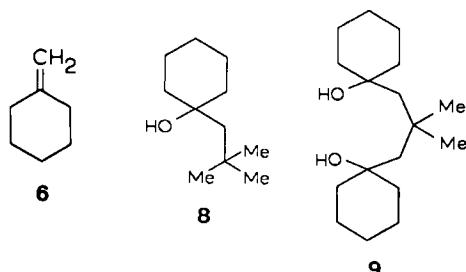
¹ H-NMR δ -Werte [b]				¹³ C-NMR δ -Werte ('J _{CH} [Hz])			
	CH ₃	CH ₂	C ₅ H ₅	CH ₃	CH ₂	C ₅ H ₅	C(β)
3b	1.01	2.46	5.43	38.1, q (124)	83.4, t (137)	110.8, d (172)	5.4, s —
4b	1.19	1.87	5.57	40.2, q/m (125)	66.4, t (133)	109.2, d/m (171)	7.4, s —
5b	1.28	1.81	5.53	39.7, q (124)	71.7, t (130)	108.9, d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

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 Allylmethylverbinding hinweisen.

In Übereinstimmung mit Berechnungen^[19] nimmt die Stabilität der Metallacyclobutane von den Titan- zu den Hafnium-Verbindungen zu: Die Halbwertszeiten der 2,2-Dimethylderivate 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^[11] 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.
- [2] 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**

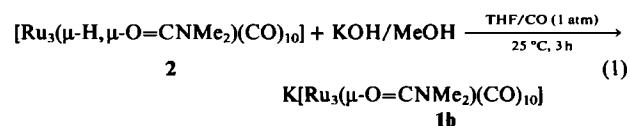
Von Neil M. Boag, Carolyn B. Knobler und
Herbert D. Kaesz*

Wir beabsichtigten, Einkristalle mit dem Triruthenium-Anion $[\text{Ru}_3(\mu\text{-O=CNMe}_2)(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_7]^-$ 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 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{C}(\text{NMe}_2)_4$ erhielten wir zwar quantitativ das Hexamethylguanidiniumsalz **1a** dieses Anions^[11], doch eigneten 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 AsPh_4Cl erhalten.

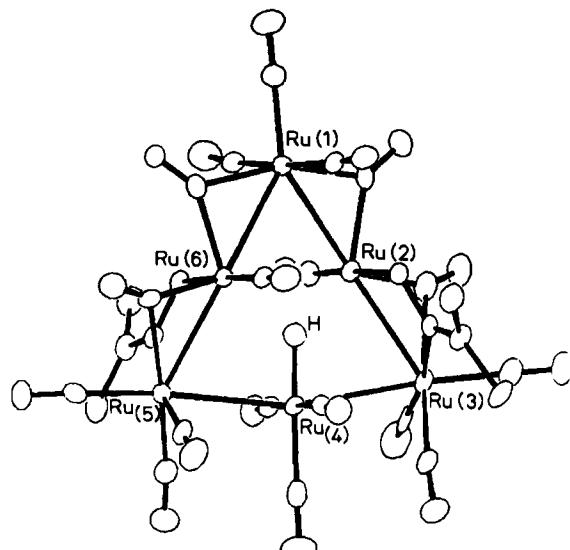


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des sechskernigen Anions der Titelverbindung **3** im Kristall.

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 transanulare Bindungen erreicht mit 96 (6 \times 16) Valenzelektronen eine abgeschlossene Schale. Ein vor kurzem beschriebener planarer Hexametallcluster, $\text{Os}_6(\text{CO})_{17}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ ^[2], enthält 90 Valenzelektronen; eine abgeschlossene Schale wird formal dadurch erreicht, daß sich im Sechsring ein Dreiring 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-