

Abb. 2. Möglicher Mechanismus für die Bildung von **3a** in fester Phase.

Anionen **4** führen, das sich an die Doppelbindung eines weiteren Moleküls **1** unter Knüpfung einer C-C-Bindung addieren könnte. In einem weiteren Additionsschritt würde sich schließlich das Anion von **3a** bilden. Die Einschränkungen einer Reaktion im Kristall und die durch Bildung von zwei C-C-Bindungen hervorgerufene Verdrehung des Moleküls könnten dann, bevor eine weitere C-C-Verknüpfung stattfindet, die Abspaltung eines allylischen Protons erleichtern. Dabei würde ein weiteres monomeres Anion **4** entstehen, und der Prozeß könnte sich wiederholen. Die Reaktion könnte aber auch analog nach einem radikalischen Mechanismus ablaufen. Vorschläge zum Reaktionsmechanismus müssen jedoch noch Spekulation bleiben, da die Struktur von **1** im Kristall nicht bekannt ist und wir über die Wirkungen von γ -Strahlen auf organische Moleküle im Kristallgitter nur wenig wissen^[17]. Diese Feststoffreaktion führt stereospezifisch und in hoher Ausbeute zu einem von acht möglichen Diastereomeren einer Carbonsäure, die auf anderem Wege schwer herzustellen wäre.

Experimentelles

3b: **1** (3.24 g, 29.9 mmol) wurde in einer Gammacell-220-Strahlungskammer (Atomic Energy of Canada, Ltd.), bestückt mit einer ^{60}Co -Strahlungsquelle (nominale Aktivität vom Juni 1990: 0.049 Mrad h⁻¹), bestrahlt. Das entstandene farblose Pulver wurde in H_2O (20 mL) gelöst und mit konz. HCl (3.5 mL) versetzt, wobei ein farbloses Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und im Vakuum (0.25 Torr) über wasserfreiem CaSO_4 getrocknet. Man erhält **3b** als farbloses Pulver (1.40 g, 5.43 mmol, 55%). Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall von **3b** wurde durch langsame Verdunstung einer $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (1:1) gewonnen. $\text{Fp} = 203 - 205^\circ\text{C}$; IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2973 (C-H), 1721, 1706 (C=O), 990, 906 (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 21 C, TMS): δ = 12.2 (s, 3 H; CO_2H), 5.85 (ddd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 16.5, 10.9, 8.6 Hz, 1 H, CH), 5.11 (br d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 10.9, 1 H, CH), 5.10 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 16.5, 2.9, 1 H, CH), 2.89 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 8.6, 6.4, 1 H, CH), 2.37 - 2.29 (m, 3 H, CH), 2.10 (ddq, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ \approx 7.1, 7.1, 7.1, 1 H, CH), 1.88 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 15.3, 10.5, 1 H, CH), 0.95 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 6.7, 3 H, CH_3), 0.93 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 6.7, 3 H, CH_3); Doppelresonanzexperimente: Einstrahlung bei δ = 2.89, Zusammensetzen der Signale bei 5.85 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 16.5, 10.9, 1 H, CH) und 2.10 (dq, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ \approx 7.1, 7.1, 1 H, CH); Einstrahlung bei δ = 2.10, Zusammensetzen der Signale bei 2.89 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 8.6, 1 H, CH), 0.93 (s, 3 H, CH_3) und 2.33 (schärferes Multiplett); $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 21 C): δ = 174.8(C), 173.8(C), 173.4(C), 136.0(CH), 117.5(CH₂), 53.9(CH), 52.2(CH), 36.6(CH₂), 35.4(CH), 28.3(CH), 19.1(CH₃), 13.3(CH₃). - Korrekte C-H-Analyse.

Die Methylester wurden hergestellt durch Behandlung mit Diazomethan a) einer etherischen Lösung, erhalten durch Extraktion einer angesäuerten Lösung des bestrahlten Feststoffes, oder b) einer etherischen Lösung von gefälltem **3b**. Die Kapillargaschromatographie der Rohester (Polydimethylsiloxan, 30 m \times 0.25 mm, 60 \rightarrow 150 °C, 10 K min⁻¹; 150 \rightarrow 190 °C, 20 K min⁻¹) zeigt vier Komponenten im Verhältnis 2:1:12:1 bei 5.2, 11.9, 12.6 bzw. 12.8 min. Der Methylester des Kopf-Kopf-Dimers **2** (4.5 min) wurde nicht gefunden. Der Peak bei 5.2 min co-eluiert mit einer authentischen Probe des Kopf-Schwanz-Dimers [5].

Eingegangen am 29. August,
ergänzte Fassung am 28. Dezember 1990 [Z 4161]

CAS-Registry-Nummern:
1, 21988-86-3; **3a**, 132340-36-4; **3b**, 132259-71-3.

- [1] a) G. R. Desiraju (Hrsg.): *Organic Solid State Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1987 (Beispiel aus der Photochemie); b) G. Wegner, *Adv. Polym. Sci.* 63 (1984) v, zit. Lit. (Polydiacetylene).
- [2] a) B. M. Foxman, J. D. Jaufmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 106 (1984) 187; b) C. A. Booth, B. M. Foxman, J. D. Jaufmann in D. J. Sandman (Hrsg.): *Crystallographically Ordered Polymers* (ACS Symp. Ser. 337 (1987) 95 - 105).
- [3] K. Naruchi, S. Tanaka, M. Yamamoto, K. Yamada, *Nippon Kagaku Kaishi* 1983, 1291; *Chem. Abstr.* 99 (1983) 195488q; K. Naruchi, M. Miura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1987, 113.
- [4] a) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt in J. H. de Boer (Hrsg.): *Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam 1961, S. 556; b) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* 1964, 1966; c) F. L. Hirshfeld, G. M. J. Schmidt, *J. Polym. Sci. Part A* 2 (1964) 2181.
- [5] S. G. Alcock, J. E. Baldwin, R. Bohlmann, L. M. Harwood, J. I. Seeman, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3526.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **3b**: Orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $a = 18.944(6)$, $b = 19.061(6)$, $c = 7.219(3)$ Å; $Z = 8$; $\rho_{\text{obs}} = 1.31(1)$, $\rho_{\text{er}} = 1.290$ g cm⁻³. Datensammlung mit MoK_{α} -Strahlung bis $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$. Verfeinerung: Vollmatrix, Methode der kleinsten Fehlerquadrate für Positionen- und anisotrope thermische Parameter aller Atome (fixierte H-Atome, ausgenommen H-Atom an OS, 167 Parameter); $R = 0.072$, $R_{\text{w}} = 0.075$, 1354 Reflexe mit $I > 1.96\sigma$ (I). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge CB21 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] a) J. B. Lando, H. Morawetz, *J. Polym. Sci. Part C* 4 (1964) 789; b) J. B. Lando, J. Semen, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 10 (1972) 3003; c) Y. V. Kissin in J. I. Kroschwitz (Hrsg.): *Concise Encyclopedia of Polymer Science*, Wiley, New York 1990, S. 1087 - 1107.
- [8] H. Morawetz, I. D. Rubin, *J. Polym. Sci.* 57 (1962) 669.
- [9] F. M. Costachuk, D. F. R. Gilson, L. E. St. Pierre, *Macromolecules* 3 (1970) 393; *ibid.* 4 (1971) 16; b) J. H. O'Donnell, R. D. Sothman, *J. Macromol. Sci. Chem.* A14 (1980) 879.
- [10] G. Adler, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* 7 (1971) 55, zit. Lit.
- [11] Für festes Acenaphthylen erhält man bei 100 Mrad γ -Bestrahlung 2.1% *trans*-Cyclodimer. A. Chapiro, G. Lozack, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 4 (1972) 285.
- [12] Polymerisationsverhalten: a) M. L. Miller, J. Skogman, *J. Polym. Sci. Part A* 2 (1964) 4551; b) T. Kitano, T. Fujimoto, M. Nagasawa, *Macromolecules* 7 (1974) 719; c) Y. Muroga, M. Nagasawa, *Polym. J.* 18 (1986) 15.
- [13] Dimerisierung: a) O. C. Bockman, C. Schuerch, *J. Polym. Sci. Part B* 1 (1963) 145; b) H. V. Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 33 (1900) 3323; c) M. Ikeda, T. Hirano, T. Tsuruta, *Tetrahedron* 30 (1974) 2217; d) T. Saegusa, Y. Ito, S. Kobayashi, S. Tomita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 273; e) T. Saegusa, Y. Ito, S. Tomita, H. Kinoshita, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 670.
- [14] Bei hoher Temperatur und hohem Druck wurde Trimerisierung von Methylacrylat in Lösung beobachtet (17% Ausbeute). J. O. Metzger, P. Köll, *Makromol. Chem.* 184 (1983) 63.
- [15] Einige Butadienderivate bilden eine Ausnahme. B. Tieke, G. Chapuis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 137 (1986) 101.
- [16] K. Naruchi, Chiba University, persönliche Mitteilung.
- [17] J. E. Willard in Farhataz, M. A. J. Rogers (Hrsg.): *Radiation Chemistry. Principles and Applications*, VCH, Weinheim 1987, S. 395 - 434.

Synthese und Struktur eines *rac*-Tris(divinyldisiloxan)diplatin(0)-Komplexes und dessen Reaktion mit Maleinsäureanhydrid **

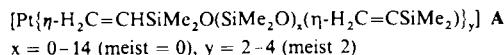
Von Peter B. Hitchcock, Michael F. Lappert* und Nicholas J. W. Warhurst

Der Speier-Katalysator (Hexachloroplatinsäure) findet in der kommerziell wichtigen Hydrosilylierung ungesättigter Verbindungen breite Anwendung^[1]. Eine nützliche Form von $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, die Karstedt-Lösung^[2], erhält man

[*] Prof. M. F. Lappert, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. N. J. W. Warhurst
School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex
Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von Johnson Matthey PLC (Platinspende), dem Science and Engineering Research Council und Dow Corning PLC, Barry, (C. A. S. E. Award für N. J. W. W.) gefördert. Wir danken Dr. P. Y. Lo und Dr. R. G. Taylor für hilfreiche Diskussionen und Dr. A. G. Avent für NMR-Daten.

durch Umsetzen mit einem Vinylsiloxan. Als Starter für den Hydrosilylierungs-Katalysecyclus wurde eine Platin(0)-Spezies angenommen, die durch eine HSiX_3 -induzierte Reduktion von Hexachloroplatinsäure entstanden sein sollte^[1]. Neuere Untersuchungen ergaben aber, daß $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit einem Überschuß an *sym*-Tetramethyldivinyldisiloxan ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$ zu einer katalytisch wirksamen Lösung A reagiert, deren katalytisch aktive Verbindung – aufgrund ihrer Reaktion mit $\text{Pt}(\text{Bu}_3)$ zum kristallographisch charakterisierten Komplex $[\text{Pt}\{(\eta\text{-H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}(\text{PtBu}_3)]$ – als Platin(0)-Komplex angesehen wurde^[3]. Zudem ergab Lösung A in C_6D_6 NMR-Signale, die denen des Produkts der Reaktion von $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ mit $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$ (cod = Cycloocta-1,5-dien) in Toluol ähnelten. Daraus folgerte man, daß Lösung A überwiegend Verbindungen des Typs A enthält.



In dieser Arbeit berichten wir über die Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ mit 1.5 Äquivalenten Tetramethyldivinyldisiloxan in Diethylether zu farblosen Kristallen des Komplexes *rac*-1, dessen Struktur röntgenographisch aufgeklärt wurde (Abb. 1). Detaillierte Multikern-NMR-Untersuchungen am

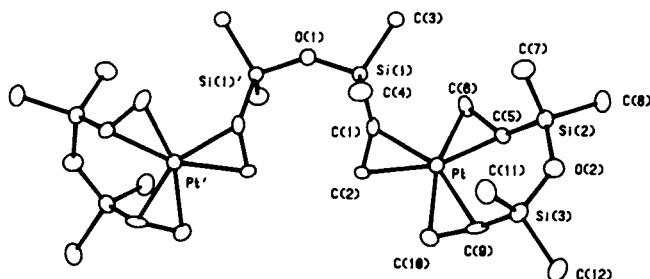


Abb. 1. Struktur von *rac*-1 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt-C(1) 2.19(2), Pt-C(2) 2.18(2), Pt-C(5) 2.19(2), Pt-C(6) 2.16(2), Pt-C(9) 2.21(2), Pt-C(10) 2.19(2), C(1)-C(2) 1.36(2), C(5)-C(6) 1.43(2), C(9)-C(10) 1.39(3), Si(1)-O(1) 1.645(7), Si(2)-O(2) 1.607(11), Si(3)-O(2) 1.631(13); C(1)-Pt-C(2) 36.4(6), C(5)-Pt-C(6) 38.3(6), C(9)-Pt-C(10) 37.0(7), Si(1)-O(1)-Si(1)' 146(1), Si(2)-O(2)-Si(3) 134.7(8).

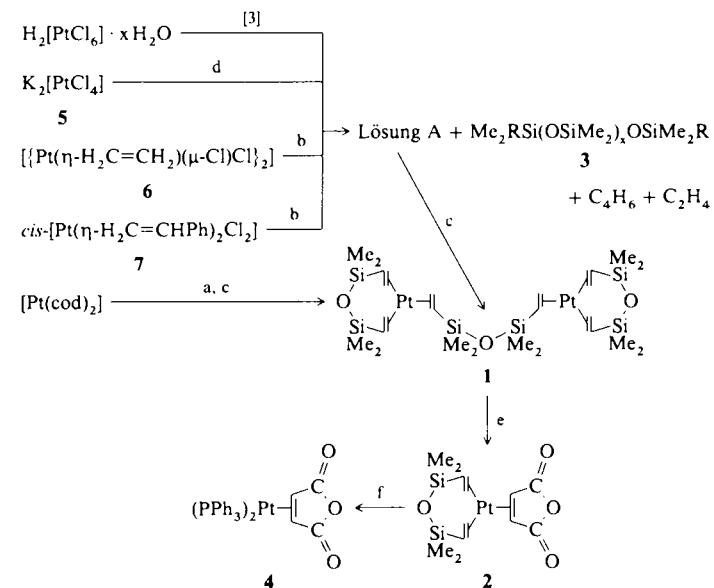
Komplex 1 zeigten, daß er in $[\text{D}_8]$ Toluol als Isomerengemisch (vermutlich aus *rac*- und *meso*-1) vorliegt und daß diese Lösung im wesentlichen mit Lösung A identisch ist. Das bei Raumtemperatur aufgenommene $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei leicht verbreiterte Signale ungefähr gleicher Intensität im Abstand von 20 Hz (mittlere chemische Verschiebung $\delta = -6151$ relativ zu $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$), das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit TMS als Standard weist vier Signale bei $\delta = 3.45$ und 2.63 (Chelatligand) sowie 0.18 und 0.17 (Brückenligand) auf^[4]. (Die bei tieferen Temperaturen aufgenommenen NMR-Spektren geben Hinweise auf fluktuierende Prozesse.)

Ähnliche Produkte wie mit $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ erhielt man nach NMR-spektroskopischen Befunden bei den Reaktionen von $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$ mit den Platinkomplexen 5–7 (am einfachsten aus 7, siehe Schema 1).

1 ist in kristallinem Zustand bei Raumtemperatur an Luft verhältnismäßig stabil, in Lösung oder als Öl dagegen geringfügig thermisch, photochemisch und gegenüber Luft empfindlich und tendiert zur Abspaltung von Platin.

Die Siloxan-Nebenprodukte, die man durch Reaktion von $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$ mit $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[3] oder 7 und

nachfolgendes Waschen mit Wasser erhielt, waren identisch (GC/MS); es handelt sich um die Oligosiloxane 3 (Schema 1). Offensichtlich läuft die Reduktion einer Pt^{IV} - und



Schema 1. Synthese von *rac*-1 und seine Reaktion mit Maleinsäureanhydrid zu den Komplexen 2 und 4 sowie Wege zur katalytisch aktiven Lösung A. Bei 3: $x = 0\text{--}8$ (meist = 0), meist $\text{R} = \text{H}_2\text{C}=\text{CH}$, manchmal $\text{R} = \text{Et}$, selten $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ [3]. a) $3/2(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$, Et_2O , 25 °C, 2 h; b) 5($\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$, Toluol, 50 °C, 4 h; c) Entfernen des überschüssigen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$, Kristallisation aus $\text{EtOH}/\text{Et}_2\text{O}$ bei –30 °C; d) 5($\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$ (560 mg), H_2O (1 mL), Toluol (10 mL), 50 °C; e) Maleinsäureanhydrid, Toluol, 50 °C, 4 min; f) 2PPh_3 , Tetrahydrofuran, 25 °C, 30 min.

einer Pt^{II} -Chlorid-Vorstufe zum Pt^0 -Komplex 1 nach einem ähnlichen Mechanismus ab. Dieser Aspekt sowie NMR-Studien von 1 in $[\text{D}_8]$ Toluol bei verschiedenen Temperaturen sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

Die Struktur von *rac*-1 im Kristall belegte (Abb. 1^[5]), daß der Divinyldisiloxan-Ligand sowohl verbrückend als auch chelatisierend wirkt (vgl. dazu die cod-Liganden in $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ ^[6]). Der Ausdruck *rac* bezieht sich auf die relative Konfiguration der α -Kohlenstoffatome C(1) und C(1)' im verbrückenden Divinyldisiloxan-Liganden. 1 hat eine C_2 -Achse durch das Sauerstoffatom des verbrückenden Divinyldisiloxans und den Mittelpunkt des Abstandes zwischen den beiden Platinzentren. Die drei Vinylgruppen um jedes Platinatom sind mit einer Abweichung von weniger als 0.120(5) Å trigonal-planar angeordnet. Diese Anordnung ähnelt derjenigen der Tris(alken)platin(0)-Komplexe $[\text{Pt}(\eta\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_3]$ ^[7] und $[\text{Pt}(\eta\text{-C}_7\text{H}_{10})_3]$ (C_7H_{10} = Bicyclo[2.2.1]hepten)^[8]. Die mittleren Längen der C=C- (1.39(3) Å) und Pt-C-Bindungen (2.19(2) Å) liegen im üblichen Bereich (zum Vergleich $[\text{Pt}(\eta\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_3]$ ^[7]: C=C 1.402(7) und Pt-C 2.176(2) Å). Der Si-O-Si-Winkel des chelatisierenden Divinyldisiloxan-Liganden in dem Komplex 1 ist mit 134.7(8)° kleiner als der des verbrückenden Liganden mit 146(1)°, und der Chelatring liegt in einer Sesselkonformation vor.

Geht man davon aus, daß der Chelatring in Lösung wie im Kristall in der Sesselkonformation vorliegt, müssen die Atome C(5) und C(9) entgegengesetzt, d. h. (R,S)- oder (S,R)-konfiguriert sein. Nimmt man zusätzlich eine relativ zur NMR-Zeitskala schnelle, freie Rotation um eine Achse, die senkrecht auf der C(1)-C(2)-Vinylbindung steht und durch das Pt-Atom geht, an, dann werden die beiden Atome C(5) und C(9) äquivalent, und es gibt nur eine isomere Form des koordinierten chelatisierenden Disiloxans. So bleibt noch

die Frage nach der Konfiguration an C(1) und C(1'), die jeweils entweder (*R*) oder (*S*) sein kann, woraus zwei mögliche Isomere (*R,R*)(*S,S*) (*rac*) oder (*R,S*) (*meso*) resultieren.

Die Reaktion von **1** mit Maleinsäureanhydrid ergab **2**^[9]. Mit PPh_3 wurde aus **2** bevorzugt der Divinyldisiloxan-Ligand unter Bildung des bekannten Komplexes **4**^[10] verdrängt (Schema 1).

Arbeitsvorschrift

1: [Pt(cod)₂] (400 mg, 0.97 mmol) wurde langsam (50 mg Portionen) zu einer schnell gerührten Lösung von (H₂C=CHSiMe₂)₂O (0.30 mL, 270 mg, 1.46 mmol) in 10 mL Diethylether bei 25 °C gegeben. Nach ca. 2 h wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das verbliebene farblose Öl wurde in Diethylether (5 mL) gelöst, mit einer Kanüle auf eine kleine Florisil-Säule (1.5 × 2.5 cm) gegeben und mit Diethylether gereinigt (2 × 10 mL). Nach Abziehen des Eluens im Vakuum verblieb ein blaßweißes Öl, aus dem sich der weiße Feststoff I (380 mg, 0.40 mmol, 84 %) nach ca. 50 h bei 25 °C abschied. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhielt man durch Auflösen des weißen Feststoffs in einer Ethanol/Diethylether-Mischung und Kühlen der Lösung auf –30 °C für ca. 24 h.

Eingegangen am 23. November 1990 [Z 4292]

CAS-Registry-Nummern:

1, 132513-41-8; 2, 132513-42-9; 4, 24508-00-7; Pt(cod)₂, 12130-66-4; (H₂C=CHSiMe₂)₂O, 2627-95-4; Maleinsäureanhydrid, 108-31-6.

- [1] Übersichten: C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.* 11 (1973) 330; J. L. Speier, *ibid.* 17 (1979) 407; F. O. Stark, J. R. Falkender, A. P. Wright, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford 1982, S. 305.

[2] a) D. N. Willing, US-A 3 419 593 (1968); b) B. D. Karstedt, US-A 3 775 452 (1973).

[3] G. Chandra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Y. Lo, *Organometallics* 6 (1987) 191.

[4] **1** in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ (oder + 10% Toluol für ^{195}Pt -NMR-Spektrum) wurde durch $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^1H - und $2\text{D}-^1\text{H}-^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektroskopie charakterisiert [die mit der zuletzt genannten Technik erhaltenen Daten ermöglichen eine Identifizierung der Kopplung zwischen benachbarten Protonen der einzelnen Vinylgruppen; drei unterschiedliche Vinylgruppen sind an jedes Pt-Zentrum koordiniert, $^3J(\text{H}-^{195}\text{Pt})$ ca. 55 Hz][11]. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zeigten (DEPT) das Vorhandensein von drei Methin- ($\delta = 58.1, 56.4, 57.3$) und drei Methylen-Vinylkohlenstoffatomen ($\delta = 57.0, 57.2, 56.4$), jeweils mit einer Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt})$ von 110 Hz. Die Zuordnung der Vinylprotonen der verbrückenden/chelatisierenden Liganden erfolgte durch eine Reihe von Entkopplungs- und NOE-Experimenten[11].

[5] Kristallstrukturdaten von **1**: $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Pt}_2\text{Si}_6$, $M = 949.4$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 29.810(5)$, $b = 10.180(3)$, $c = 12.527(2)$ Å, $\beta = 107.64^\circ$, $V = 3622.8$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.74$ g cm $^{-3}$. Die Kristalldaten wurden mit einem CAD-4-Diffraktometer [$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 80.1$ cm $^{-1}$] gesammelt, 3330 unabhängige Reflexe ($2 < \theta < 25^\circ$ und $h + k + l \neq 0$) wurden gemessen, 1775 Reflexe mit $|F^2| > 1.5\sigma(F^2)$ in der Verfeinerung verwendet, wobei $\sigma(F^2) = \{\sigma^2(I) + 0.04I\}^{1/2} L_p$. Lösung durch Standard-Schweratom-Methoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Wasserstoffatome wurden an festen berechneten Positionen mit gemeinsamen B_{iso} von 6.0 Å 2 berücksichtigt. Nach endgültiger Verfeinerung war $R = 0.046$, $R_w = 0.070$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[6] J. A. K. Howard, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 2896.

[7] J. A. K. Howard, S. A. Mason, J. L. Spencer, *Proc. R. Soc. London A* 386 (1983) 145.

[8] M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 271.

[9] Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** weist ein scharfes Singulett bei $\delta = -5987$ relativ zu $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ extern auf (aufgenommen in 10% $[\text{D}_6]\text{Toluol}/\text{Toluol}$, 303 K, 17.2 MHz). Die Protonen des koordinierten Maleinsäureanhydrids ergaben im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 4.98$ [$^3J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 63$ Hz] (aufgenommen in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 303 K, 360.1 MHz).

[10] M. T. Chicote, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) C8.

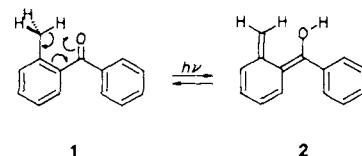
[11] N. J. W. Warhurst, *Dissertation*, University of Sussex 1990.

Verletzung der Bredtschen Regel durch Photo-enolisierung von 4-Benzoyl-[2.2]paracyclophan **

Von *Henning Hopf**, *Thomas Laue* und *Maximilian Zander**

Professor Siegfried Hünig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Photoenolisierung von *ortho*-alkylierten Benzophenonen **1** zu *ortho*-Chinodimethan-Derivaten **2** ist seit den Arbeiten von Yang et al. aus den frühen sechziger Jahren^[1] bekannt und von mehreren Autoren untersucht worden^[2, 3].



Wir haben uns die Frage gestellt, ob sich diese Photoreaktion auch auf das durch Friedel-Crafts-Benzoylierung von [2.2]Paracyclophan leicht erhältliche 4-Benzoyl-[2.2]paracyclophan **3a**^[4] übertragen lässt. Das resultierende *ortho*-chinoide System **4** bietet sich als Intermediat zum Aufbau von [1.2]Phanen durch Diels-Alder-Addition an, einer bisher nicht bekannten Gruppe von Phanen mit extrem kurzen Brücken. Nach Molekülmodellen sollte zwar die die Bredt'sche Regel verletzende C2-C3-Doppelbindung extrem verdrillt sein, dennoch war nicht ausgeschlossen, daß sich dieses Brückenkopfolefín bei der Bestrahlung von **3a** durch 1,5-Wanderung des *endo*-ständigen Wasserstoffatoms R¹ zur Ketofunktion bildet, da wir zum einen bereits früher beobachtet hatten, daß die Ethanobrücken in [2.2]Paracyclophanen eine sehr starke Deformation tolerieren (z. B. Bildung einer Dreifachbindung^[5]) und zum anderen eine intramolekulare Charge-Transfer-Stabilisierung in **4** durch den gegenüberliegenden Benzolring zu erwarten war.

Beim Belichten ethanolischer Lösungen von **3a** bei 88 K (mit Licht der Wellenlänge 320 nm oder mit dem ungefilterten Licht einer Hg-Lampe) beobachteten wir eine deutliche Gelbfärbung, die im Tieftemperatur-UV-Spektrum durch eine neue breite Absorptionsbande bei 430 nm (Halbwertsbreite: 5200 cm^{-1}) charakterisiert ist. Wird nach der Belichtung die gelbe, feste Reaktionsmischung langsam erwärmt, so verschwindet die Farbe wieder und man beobachtet das Absorptionsspektrum des Ketons **3a**. Die Vorgänge sind reversibel und können mehrere Male mit der gleichen Lösung durchgeführt werden. Zur Prüfung auf das Enol **4** wurde die Photoenolisierung bei -30° in $[\text{D}_4]$ Methanol, dem eine katalytische Menge $[\text{D}_3]$ Natriummethanolat zugesetzt worden war, wiederholt. Bereits nach wenigen Sekunden hatte die Photolysemischung wieder die charakteristische gelbe Farbe angenommen, die auch beim Auftauen nur langsam verblaßte. Durch Chromatographie an Kieselgel wurde analytisch reines Keton aus dem Photolysat zurückgewonnen (84%), das laut Massenspektrum zu 36% mono- und zu 8.5% deuteriert war. Der Ort der Deuterierung ließ sich dem 400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entnehmen, da die Signale

- [*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. T. Laue
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Hagenring 30, W-3300 Braunschweig
 Prof. Dr. M. Zander
 Rütgerswerke AG
 Kekuléstraße 30, W-4620 Castrop-Rauxel

[**] Cyclophane, 36. Mitteilung. Diese Arbeit wurde
 durch die Industrie gefördert. Herrn K. Bullik, Rütgert
 für seine Hilfe bei der Durchführung der spektro-
 35. Mitteilung: G. J. Bodwell, L. Ernst, H. Hopf,
 ly, D. Schomburg, *Chem. Ber.* 123 (1990) 2381.