

- 39, 356; d) T. Vettiger, D. Seebach, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 189; e) M. P. Cooke, Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1638.
- [15] a) M. Murakata, M. Nakajima, K. Koga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1657; b) N. DeKimpe, L. D'Hondt, E. Stanoeva, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3879.
- [16] D. Enders, H. Kipphardt, P. Gerdes, L. J. Breña-Valle, V. Bushan, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, 97, 691.
- [17] Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus Methanol bei 2 °C erhalten. Monoklin, Raumgruppe $P2_1(4)$, $a = 10.940(1)$, $b = 15.822(2)$, $c = 23.817(4)$ Å, $\beta = 92.42(1)^\circ$. Bei einem Zellvolumen von 4118.9 Å³, zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit und $M_r = 680.98$ ergibt sich eine Dichte von $\rho_{\text{ber}} = 1.098$ g cm⁻³. Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle $F(000) = 1488$. Enraf-Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, $\Omega/2\theta$ -Scans, -50°C , $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54179$ Å), $\mu = 5.42$ cm⁻¹. 7218 unabhängige Reflexe ($\pm h + k + l$), davon 6518 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R_m = 0.008$, $\sin \theta/\lambda_{\text{max}} = 0.620$. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-86 [23]) und die Verfeinerung unter Verwendung der Routinen des SDP-Programmpakets [24]. Die beiden unabhängigen Moleküle unterscheiden sich deutlich bezüglich der Konformation der Substituenten an C3A,B des Fünfringes. Von den Phenylresten C12A,B-C17A,B wurden wegen einer Fehlordnung die Atome C14A,B-C16A,B in idealisierten Positionen berechnet und die Substituenten als starre Gruppen isotrop verfeinert. Wasserstoffpositionen berechnet. 783 Parameter verfeinert, $R = 0.089$ ($R_w = 0.120$). Isotroper Extinktionskoeffizient $a = 2.2 \times 10^{-6}$. Restelektronendichte weitgehend lokalisiert im Bereich der Phenylreste C12A,B-C17A,B; maximaler Wert 0.45 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 869, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] H. Eichenauer, E. Friedrich, W. Lutz, D. Enders, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 206.
- [19] D. Enders, H. Eichenauer, R. Pieter, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 3703.
- [20] D. Enders, *Chem. Scr.* **1985**, 25, 139.
- [21] E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, 20, 178.
- [22] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen sowie IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren.
- [23] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, K. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, **1985**, S. 175–189.
- [24] B. A. Frenz und Ass., Inc., *Structure Determination Package (VAX SDP)*, College Station, TX 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Niederlande.

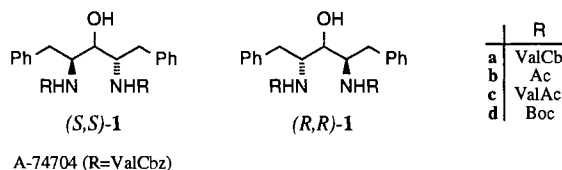
Diastereo- und enantioselektive Synthese C₂-symmetrischer HIV-1-Protease-Inhibitoren**

Von Dieter Enders*, Udo Jegelka und Barbara Dücker

Seit das „Center for Disease Control“ in Atlanta (USA) 1982 den diagnostischen Begriff AIDS (Acquired Immunodeficiency Syndrome) definierte^[1] wurden erst drei Medikamente zur Behandlung von AIDS zugelassen: 3'-Azido-3'-desoxythymidin (AZT, Wellcome, 1987) und 2',3'-Didesoxyinosin (DDI, Bristol Myers Squibb, 1992); als drittes Mittel wurde kürzlich 2',3'-Didesoxycytosin (DDC, Hoffmann La-Roche, 1992) für den begrenzten Gebrauch eingeführt. Diese Medikamente inhibieren das Enzym Reverse Transkriptase des „Human Immunodeficiency Virus“ (HIV), können allerdings nur die mittlere Überlebenszeit von Patienten im fortgeschrittenen AIDS-Stadium etwas verlängern und führen zu beträchtlichen Nebenwirkungen (Knochenmarksschädigungen, Neuropathien) sowie zur Bildung resistenter Virusstämme^[2].

Seit ihrer Strukturaufklärung im Jahre 1989^[3] ist die HIV-1-Protease ein neuer, stark favorisierter chemotherapeuti-

scher Angriffspunkt^[4]. Sie gehört zur Klasse der sauren Aspartat-Proteasen und hat eine ungewöhnliche homodimere C₂-symmetrische Struktur. Ausgehend von der durch das Enzym am häufigsten bevorzugten Schnittstelle Phe-Pro entwickelten Erickson und Kempf et al.^[5] den C₂-symmetrischen hochselektiven HIV-1-Protease-Inhibitor A-74 704 (*S,S*)-**1a**. Sie konnten zeigen, daß die starke inhibitorische Wirkung auf der optimalen Einpassung des Inhibitors in das aktive Zentrum der C₂-symmetrischen Protease beruht. Auch andere Substituenten an den Aminofunktionen führten zu aktiven Verbindungen, z.B. (*S,S*)-**1b** und **1c**^[6].



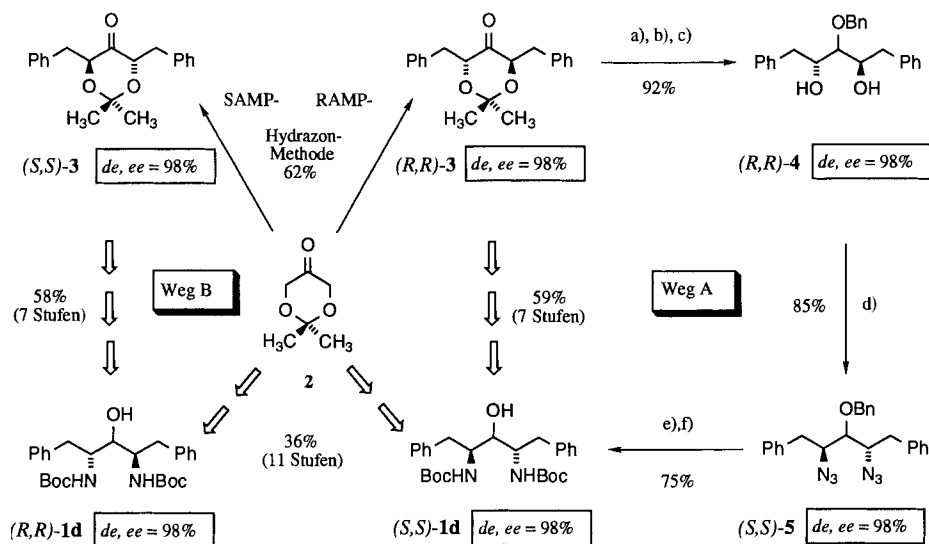
Wir berichten nun über einen neuen, hochdiastereo- und enantioselektiven Zugang zu C₂-symmetrischen HIV-1-Protease-Inhibitoren des Typs **1**. Beispielhaft für das Verfahren wurden aus den dibenzilylierten Ketonen (*R,R*)- und (*S,S*)-**3** (*de*, *ee* = 98 %) beide Enantiomere des *tert*-Butyloxycarbonyl(Boc)-geschützten Diaminoalkohols **1d** sowie das Racemat *rac*-**1d** (Dimethylhydrazon-Methode^[11]) synthetisiert. (*R,R*)- und (*S,S*)-**3** wurden aus dem Dihydroxyacetonderivat **2**^[7–9] nach der SAMP/RAMP-Hydrazon-Methode^[10] in vier Stufen und über 60 % Ausbeute hergestellt.

Wie in Schema 1 (Weg A) gezeigt, wird das Keton (*R,R*)-**3** mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol reduziert, dieser als Benzylether geschützt und durch saure Hydrolyse das Diol (*R,R*)-**4** (*de*, *ee* = 98 %, Gesamtausbeute 92 %) freigesetzt. Versuche, das Bisazid (*S,S*)-**5** über ein quantitativ zugängliches Bismesylat mit Natriumazid in Dimethylformamid (20 h, 90 °C) zu gewinnen, lieferten **5** und das entsprechende HN₃-Eliminierungsprodukt im ungünstigen Verhältnis von 1:1. Erst die Überführung von **4** in das Bistriflat mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O) und anschließender Substitution mit Tetramethylguanidiniumazid^[12] in Dichlormethan führte unter doppelter Inversion zu (*S,S*)-**5** in 85 % Ausbeute (*de*, *ee* = 98 %). In beiden Fällen ließ sich das Eliminierungs-Nebenprodukt chromatographisch leicht abtrennen. Das Bisazid wird schließlich durch Hydrierung in Gegenwart katalytischer Mengen Pd/C und von 2.4 Äquivalenten Boc₂O in die Boc-geschützten Diamine überführt. Verwendet man Essigester als Lösungsmittel, werden die voll *N*-Boc- und *O*-Bn-geschützten Diaminoalkohole in 75 % Ausbeute erhalten. Anschließende Hydrierung in Methanol liefert quantitativ das praktisch diastereo- und enantiomerenreine (*S,S*)-**1d**; (*R,R*)-**1d** entsteht entsprechend unter Verwendung des Auxiliars SAMP (Weg B). Die Gesamtausbeute an **1d**, das am besten als 3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropionsäure(MTPA)-ester^[13] charakterisiert wird, beträgt 58–59 % ausgehend von **3** und 36 % bezogen auf **2** (Schema 1).

Wird die Hydrierung von (*S,S*)-**5** in Methanol durchgeführt, erhält man in 73 % Ausbeute den ungeschützten Diaminoalkohol (*S,S*)-**1** (R = H), der nach Kempf et al.^[6] und Dreyer et al.^[14] in den C₂-symmetrischen HIV-1-Protease-Inhibitor A-74 704 (*S,S*)-**1a** überführt werden kann. Da bei den beiden bisher beschriebenen Synthesen einmal L-Phenylalanin^[6] und einmal D-Arabitol^[14] ins Endprodukt eingebaut wurden, eröffnet der hier beschriebenen Weg A die erste asymmetrische Synthese von A-74 704 und zugleich einen flexiblen und effizienten Zugang zum Enantiomer des Wirkstoffs (Weg B).

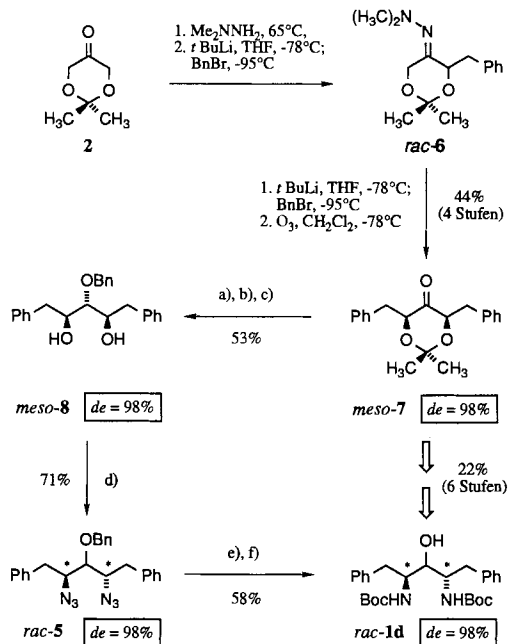
[*] Prof. Dr. D. Enders, Dr. U. Jegelka, Dipl.-Chem. B. Dücker
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden.



Schema 1. Enantioselective Synthese C_2 -symmetrischer Protease-Inhibitoren. a) LiAlH_4 , Et_2O , Raumtemperatur (RT), 99%; b) NaH , BnBr , Bu_4NI , THF, 15 h, quant.; c) 3N HCl , MeOH , RT, 93%; d) 1. TiF_3O , 2,6-Lutidin, CH_2Cl_2 , -78°C , 1 h, 2. Tetramethylguanidiniumazid, CH_2Cl_2 , -78°C , 0°C; e) H_2 , Pd/C , Boc_2O , EtOAc , RT, 12 h, 75%; f) H_2 , Pd/C , MeOH , RT, quant.

Zur Synthese des Racemats von **1d** wird zunächst die *meso*-Verbindung **7** in vier Stufen ausgehend von **2** nach der Dimethylhydrazon-Methode^[11] in einer Gesamtausbeute von 44% hergestellt. Im Gegensatz zur *trans*-Zweifachalkylierung von einfachen cyclischen Ketonen über *N,N*-Dimethylhydrazon (DMH)-Derivate erhält man bei der α,α' -Dibenzilylierung von **2** über *rac*-**6** diastereoselektiv das *cis*-Produkt und damit *meso*-**7** (*de* = 98%)^[11]. Nach Überführung analog Schema 1 in das einfach geschützte Triol *meso*-**8** (*de* = 98%) wird durch eine Mitsunobu-Reaktion in Gegenwart von Zinkazid und Diisopropylazodicarboxylat^[15] das Bisazid *rac*-**5** in 71% Ausbeute erhalten. Daß bei dieser Mitsunobu-Reaktion nur ein stereogenes Zentrum durch Inversion und das andere unter Retention generiert wurde, könnte über eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion erklärt werden: Zunächst wird aus dem 1,3-Diol ein Oxetan gebildet, welches Zn^{2+} -assiiert durch Azid geöffnet wird (Retention). Der entstandene Azidoalkohol wird dann unter Inversion zum Bisazid substituiert^[16]. Die anschließende Hydrierung in Gegenwart von Boc_2O analog Schema 1 liefert *rac*-**1d** (*de* = 98%) (Schema 2).



Schema 2. Synthese des racemischen Protease-Inhibitors *rac*-**1d**. a), b), c), e), f) wie in Schema 1; d) $\text{Zn}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Py}$, Ph_3P , $i\text{PrO}_2\text{C-N} = \text{N-CO}_2i\text{Pr}$, Toluol, RT, 5 h.

Die hier beschriebene asymmetrische Synthese eröffnet einen effizienten und stereochemisch flexiblen Zugang zu C_2 -symmetrischen HIV-1-Protease-Inhibitoren. Im Hinblick auf eine weitere Verbesserung der inhibitorischen Wirkung und der pharmakologischen Eigenschaften dieser neuen Wirkstoffe für die Behandlung von AIDS lassen sich die stereogenen Zentren durch Wahl des Auxiliars (SAMP/RAMP), die Seitenkette (hier PhCH_2) durch Wahl des Elektrophils^[7-9] und die Substituenten der Aminofunktion^[3, 6] fast beliebig variieren^[17].

Arbeitsvorschriften

(*S,S*)- und (*R,R*)-**1d**: 1.50 g (4.8 mmol) **3** [9] werden in 3 mL Et_2O gelöst und bei Raumtemperatur (RT) zu einer Suspension aus 0.5 Äquiv. (0.09 g) Lithiumaluminiumhydrid in 25 mL Et_2O getropft. Nach 3 h wird mit 100 mL Wasser hydrolysiert, 15 min gerührt und mit Et_2O extrahiert ($3 \times 200\text{ mL}$). Die organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO_3 - und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Chromatographie (Kieselgel, Ether/Petrolether 1:2) erhält man 1.50 g (99%) des Alkohols. Nach Auflösen in 60 mL THF und Abkühlen auf 0°C wird mit 2 Äquiv. NaH und 0.02 Äquiv. Bu_4NI versetzt und nach Aufwärmen auf RT werden 4.9 mmol Benzylbromid zugegetropft. Nach 15 h gibt man 9.6 mL einer 20proz. KOH -Lösung und eine Spatelspitze SiO_2 hinzu und saugt von der ausgefallenen Gallerte ab. Die wäßrige Phase wird mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach Einengen und Chromatographie (Kieselgel, Ether/Petrolether 1:20) erhält man 1.93 g (100%) Benzylether. Er wird in 10 mL MeOH gelöst, 0.5 h mit 10 mL 3N HCl gerührt und mit festem NaHCO_3 neutralisiert. Nach Ausschütteln mit Ether wird die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und eingeeignet. Die chromatographische Reinigung (Kieselgel, Ether/Petrolether 2:1) liefert 1.61 g (93%) **4**. Nach Auflösen in 22 mL CH_2Cl_2 wird bei -78°C mit 2.0 mL Trifluormethansulfonsäureanhydrid (TiF_3O) versetzt, 5 min später mit 1.5 mL 2,6-Lutidin. Es wird 30 min gerührt und dann erneut mit 0.2 mL TiF_3O und 0.15 mL 2,6-Lutidin versetzt. Nach weiteren 30 min tropft man 4.1 g Tetramethylguanidiniumazid, gelöst in 22 mL CH_2Cl_2 , hinzu, läßt nach 15 min auf 0°C kommen und rührt 2 h weiter. Filtration über Kieselgel, Einengen bis zur Trockne und Chromatographie (Kieselgel, Ether/Petrolether 1:10) ergeben 1.54 g (85%) **5** als farbloses Öl. Zu einer Mischung aus 0.05 g Pd/C (10%) in 1 mL Essigester wird bei Raumtemperatur unter Wasserstoff eine Lösung von 0.24 mmol **5** und 2.4 Äquiv. Boc_2O in 4 mL Essigester zugegetropft. Nach 12 h Rühren, Abfiltrieren über Celite und Chromatographie (Kieselgel, Ether/Petrolether 1:4) erhält man 0.1 g (75%) des dreifach geschützten Diaminoalkohols als farblose Kristalle, $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$ (Petrolether); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 23.5$ ($c = 1.0$, CHCl_3) für die (*R,R*)-konfigurierte Verbindung. Die anschließende Debenzylierung durch Hydrierung [0.05 g Pd/C (10%), H_2 , 5 mL MeOH , 3 h] verläuft quantitativ und ergibt 0.08 g **1d**; MTPA-Derivat [18]: farbloses Öl, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 19.39$ ($c = 0.98$, CHCl_3) (*R,R*).

rac-**1d**: 26.0 g (0.2 mol) **2** werden mit 3 Äquiv. *N,N*-Dimethylhydrazin 20 h bei 65°C unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen und Aufnehmen in 400 mL Ether, Waschen mit Wasser, Trocknen über MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels wird durch Destillation gereinigt und man erhält 29.9 g (87%) des DMH-Derivats von **2** (schwach gelbes Öl, $\text{Kp} = 57^\circ\text{C}/2.25\text{ Torr}$). 20 mmol werden unter den in Lit. [9] für SAMP-Hydrazone angegebenen Bedingungen mit *t*-BuLi und *BnBr* α,α' -bisalkyliert und das Rohprodukt mit Ozon in CH_2Cl_2 bei -78°C oxidativ gespalten. Nach Chromatographie (Kieselgel, Ether/Petrolether 1:30)

erhält man 2.94 g (44 % bezogen auf **2**) von *meso*-**7** (*de* = 98 %) als farbloses Öl. Die Überführung in das *meso*-Diol **8** erfolgt analog wie für **4** beschrieben. Zur Substitution mit Zinkazid nach Mitsunobu werden 0.63 g (1.71 mmol) *meso*-**8** nach Lit. [16] umgesetzt. Die chromatographische Reinigung ergibt 0.42 g (71 %) *rac*-**5** (*de* = 98 %) als farblose Kristalle, Fp = 91 °C (Petrolether). Die Überführung in *rac*-**1d** erfolgt wie bei (*R,R*)-**1d**; 0.33 g (58 %).

Eingegangen am 1. Oktober 1992 [Z 5606]

- [1] M. G. Koch, *AIDS, Vom Molekül zur Pandemie*, Spektrum der Wissenschaften, Heidelberg, 1989.
- [2] a) D. Häbich, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, 25, 295; b) R. M. Baum, *Chem. Eng. News* **1992**, 24. August, S. 26.
- [3] a) M. A. Navia, P. M. D. Fitzgerald, B. M. McKeever, C. T. Leu, J. C. Heimbach, W. K. Herber, I. S. Sigal, P. L. Darke, J. P. Springer, *Nature* **1989**, 337, 615; b) R. Lapatto, T. Blundell, A. Hemmings, J. Overington, A. Wilderspin, S. Wood, J. R. Merson, P. J. Whittle, D. E. Danley, K. F. Geoghegan, S. J. Hawrylik, S. E. Lee, K. G. Scheld, P. M. Hobart, *ibid.* **1989**, 342, 299; c) A. Wlodawer, M. Miller, M. Jaskólski, B. K. Sathyanarayana, E. Baldwin, I. T. Weber, L. M. Selk, L. Clawson, J. Schneider, S. B. H. Kent, *Science* **1989**, 245, 616.
- [4] a) J. R. Huff, *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 2305; b) GDCh-Symposium HIV-Infektion, Chemotherapeutische Entwicklungen, Frankfurt am Main, 1992.
- [5] J. Erickson, D. J. Neidhart, J. VanDrie, D. J. Kempf, X. C. Wang, D. W. Norbeck, J. J. Plattner, J. W. Rittenhouse, M. Turon, N. Wideburg, W. E. Kohlbrenner, R. Simmer, R. Helfrich, D. A. Paul, M. Knigge, *Science* **1990**, 249, 527.
- [6] D. J. Kempf, D. W. Norbeck, L. M. Codacovi, X. C. Wang, W. E. Kohlbrenner, N. E. Wideburg, D. A. Paul, M. Knigge, S. Vasavanonda, A. Craig-Kennard, A. Saldivar, W. Rosenbrock, J. J. Clement, J. J. Plattner, J. Erickson, *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 2687.
- [7] D. Enders, B. Bockstiegel, *Synthesis* **1989**, 493.
- [8] D. Enders, W. Gatzweiler, E. Dederichs, *Tetrahedron* **1990**, 46, 4757.
- [9] D. Enders, W. Gatzweiler, U. Jegelka, *Synthesis* **1991**, 1137.
- [10] a) D. Enders in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1984**, S. 275; b) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* **1987**, 65, 173, 183.
- [11] a) E. J. Corey, D. Enders, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3, 11; b) E. J. Corey, D. Enders, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 1337, 1362. Die Gründe für die unterschiedliche Stereoselektivität bei der α,α' -Bisalkylierung von **2** über Dimethylhydrazon und SAMP/RAMP-Hydrazone sind noch unbekannt, vgl. auch: D. B. Collum, D. Kahne, S. A. Gut, R. T. DePue, F. Mohamadi, R. A. Wanat, J. Clardy, G. Van Dyne, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4865; R. A. Wanat, D. B. Collum, *ibid.* **1985**, 107, 2078.
- [12] a) R. Wagner, J. W. Tilley, K. Lovey, *Synthesis* **1990**, 785; b) A. Y. Papa, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 1426.
- [13] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 512.
- [14] B. Chenera, J. C. Boehm, G. B. Dreyer, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1991**, 1, 219.
- [15] M. C. Viaud, P. Rollin, *Synthesis* **1990**, 130.
- [16] O. Mitsunobu, *Synthesis*, **1981**, 1. Wir danken einem der Gutachter für diesen plausiblen Vorschlag.
- [17] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende NMR- und IR-Spektren.
- [18] R. Tanikaga, T. X. Jun, A. Kaji, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1185.

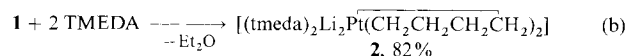
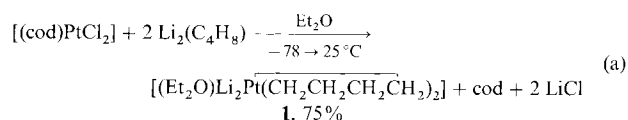
Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[L_xLi_2Pt(CH_2CH_2CH_2CH_2)_2]$ – ein neuer Typ von Pt^{II} -Metallacyclopentankomplexen**

Von Hans-Otto Fröhlich*, Ralf Wyrwa und Helmar Görls

Nebengruppenmetallacyclen sind als Zwischenstufen zahlreicher katalytischer Reaktionen, wie der $[2 + 2]$ -Cy-

cloaddition von Olefinen^[1–3], der Oligomerisierung von 1,2- und 1,3-Dienen^[4–8], der Isomerisierung gespannter cyclischer Kohlenwasserstoffe^[9] und der Olefinmetathese^[10], von großer Bedeutung. Mechanistische und Strukturuntersuchungen, vor allem an Pt^{II} - und Pt^{IV} -Metallacyclopentanen der bisher bekannten Typen $[L_2Pt(CH_2CH_2CH_2CH_2)]$ und $[L_nXYPt(CH_2CH_2CH_2CH_2)]$ (L = Neutralligand; $X = CH_3, I$; $Y = Cl, Br, I$; $n = 1, 2$), lieferten wesentliche Beiträge zum besseren Verständnis des katalytischen Verhaltens sowie der Tatsache, daß diese Metallacyclen thermisch stabiler sind als nichtcyclische Verbindungen entsprechender Zusammensetzung^[11–15]. Diese Untersuchungen, besonders die Arbeiten über die Platin(II)-Verbindungen, zeigen den Einfluß der Neutralliganden L auf die Struktur und die thermische Stabilität des Platinacyclopentan-Systems. Daher war es von Interesse, Pt^{II} -Metallacyclen darzustellen, bei denen ausschließlich Butan-1,4-diyl-Liganden am Zentralatom fixiert sind. Wir berichten hier über die erste Synthese von Komplexen des Typs $[L_xLi_2Pt(CH_2CH_2CH_2CH_2)_2]$ (L = Diethylether, $x = 1$: **1**; $L = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylen-diamin (TMEDA), $x = 2$: **2**) sowie über Ergebnisse 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischer, differentialthermoanalytischer (DTA-) sowie röntgenstrukturanalytischer Untersuchungen dieser Substanzen.

1 konnte durch Umsetzung von Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin(II) mit 1,4-Dilithiobutan erhalten werden [Gl. (a)]. Unter Substitution des Ethers in **1** durch andere ein-, zwei- und dreizählige Neutralliganden sind leicht weitere Derivate, z.B. **2** nach Gleichung (b) zu erhalten.



Nach DTA-Untersuchungen^[16] differieren die Zersetzungstemperaturen von **1** und **2** erstaunlich stark. Während **1** bereits bei 85 °C zerfällt, zersetzt sich **2** erst bei 249 °C. Offensichtlich tragen zweizählige tertiäre Amine wie TMEDA besonders zur Stabilisierung dieser Platin(II)-Komplexe bei.

Im Anschluß an die DTA-Messungen wurden die Gasphasen über den festen Zersetzungsrückständen der Substanzen **1** und **2** analysiert. Folgende Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffgemische wurde gefunden (prozentualer Anteil in Klammern): Probe von **1**: Ethen (18), But-1-en (66), (*Z/E*)-But-2-en (4), Butan (12); Probe von **2**: Ethen (10), But-1-en (13), (*Z/E*)-But-2-en (38), Butan (39). Weder Cyclobutan noch Butadien konnten nachgewiesen werden. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der thermischen Zersetzung (unter ähnlichen Bedingungen) von Pt^{IV} -Metallacyclopentanen^[14] zeigt, daß in den gasförmigen Zerset-

Tabelle 1. 1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **2** in C_6D_6 bei Raumtemperatur.

1H -NMR-Daten (200 MHz)	^{13}C -NMR-Daten (50 MHz)
$\delta(Pt-CH_2, 8H, t) = 1.33$ $^2J(^{195}Pt-^1H) = 35.4 \text{ Hz}$ $^3J(^1H-^1H) = 5.9 \text{ Hz}$	$\delta(Pt-CH_2) = 19.2$ $^1J(^{195}Pt-^{13}C) = 498 \text{ Hz}$
$\delta(\beta-CH_2, 8H, m) = 2.26$ $\delta(N-CH_2, 8H, s) = 1.78$ $\delta(N-CH_3, 24H, s) = 2.08$	$\delta(\beta-CH_2) = 38.2$ $\delta(N-CH_2) = 56.6$ $\delta(N-CH_3) = 45.6$

[*] Prof. Dr. H.-O. Fröhlich, Dipl.-Chem. R. Wyrwa
Institut für Anorganische Chemie der Universität
August-Bebel-Straße 2, O-6900 Jena
Dr. H. Görls^[1]
Max-Planck-Gesellschaft
Arbeitsgruppe „CO₂-Chemie“ an der Universität Jena

[¹] Kristallstrukturanalyse

[**] Beiträge zur Chemie organometallischer metallacyclischer Nebengruppenmetallverbindungen. 7. Mitteilung. Diese Arbeiten wurden vom Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung und der Buna AG gefördert. – 6. Mitteilung: [16].