

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 $P2_1(4)$, $a = 10.940(4)$ Å, $b = 15.822(2)$, $c = 23.817(4)$ Å, $\beta = 92.42(1)$ °. Bei einem Zellvolumen von 4118.9 Å³, zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit und $M_w = 680.98$ ergibt sich eine Dichte von $\rho_{ber} = 1.098$ g cm⁻³. Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle $F(000) = 1488$. Enraf-Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, $\Omega/2\theta$ -Scans, -50 °C, Cu_K-Strahlung ($\lambda = 1.54179$ Å), $\mu = 5.42$ cm⁻¹. 7218 unabhängige Reflexe ($\pm h + k + l$), davon 6518 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R_m = 0.008$, $\sin \theta/\lambda_{max} = 0.620$. 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-56869, 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.

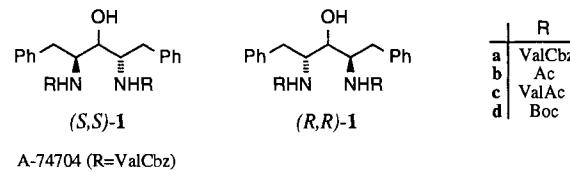
[21] E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, 20, 178.

[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, C. 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.

scher Angriffspunkt^[41]. Sie gehört zur Klasse der sauren Aspartat-Proteasen und hat eine ungewöhnliche homodimere C_2 -symmetrische Struktur. Ausgehend von der durch das Enzym am häufigsten bevorzugten Schnittstelle Phe-Pro entwickelten Erickson und Kempf et al.^[51] den C_2 -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 C_2 -symmetrischen Protease beruht. Auch andere Substituenten an den Aminofunktionen führen zu aktiven Verbindungen, z.B. (*S,S*)-**1b** und -**1c**^[61].



A-74704 (R=ValCbz)

Wir berichten nun über einen neuen, hochdiastereo- und enantioselektiven Zugang zu C_2 -symmetrischen HIV-1-Protease-Inhibitoren des Typs **1**. Beispielaufbau für das Verfahren wurden aus den dibenzylierten Ketonen (*R,R*- und (*S,S*)-**3** (*de, ee* = 98 %) beide Enantiomere des *tert*-Butyloxycarbonyl(Boc)-geschützten Diaminoalkohols **1d** sowie das Racemat *rac*-**1d** (Dimethylhydrazone-Methode^[11]) synthetisiert. (*R,R*- und (*S,S*)-**3** wurden aus dem Dihydroxyacetonderivat **2**^[7–9] nach der SAMP/RAMP-Hydrazone-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.^[61] und Dreyer et al.^[14] in den C_2 -symmetrischen HIV-1-Protease-Inhibitor A-74 704 (*S,S*)-**1a** überführt werden kann. Da bei den beiden bisher beschriebenen Synthesen einmal L-Phenylalanin^[61] und einmal D-Arabinol^[14] ins Endprodukt eingebracht 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).

Diastereo- und enantioselektive Synthese C_2 -symmetrischer HIV-1-Protease-Inhibitoren**

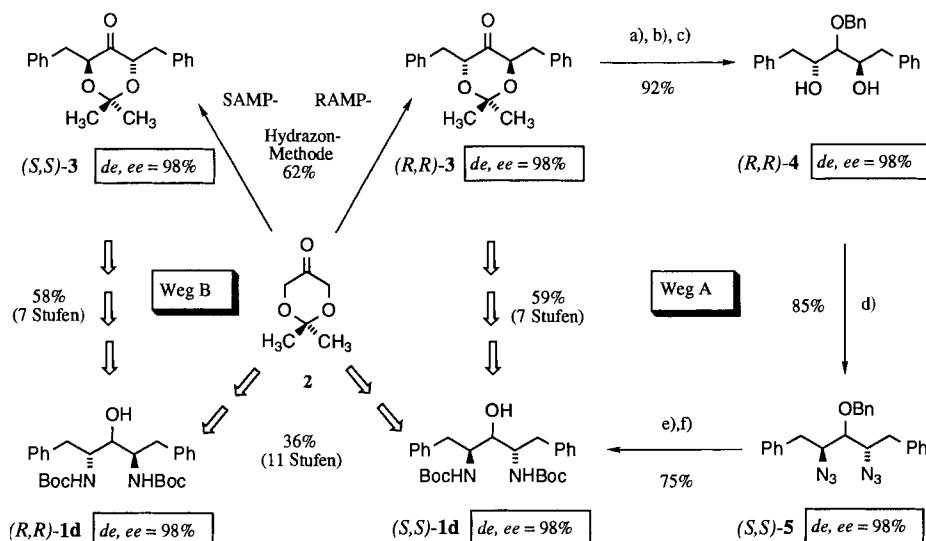
Von Dieter Enders*, Udo Jegelka und Barbara Dücke

Seit das „Center for Disease Control“ in Atlanta (USA) 1982 den diagnostischen Begriff AIDS (Aquired Immunodeficiency Syndrome) definierte^[11] 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 LaRoche, 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 resisterter Virusstämme^[22].

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

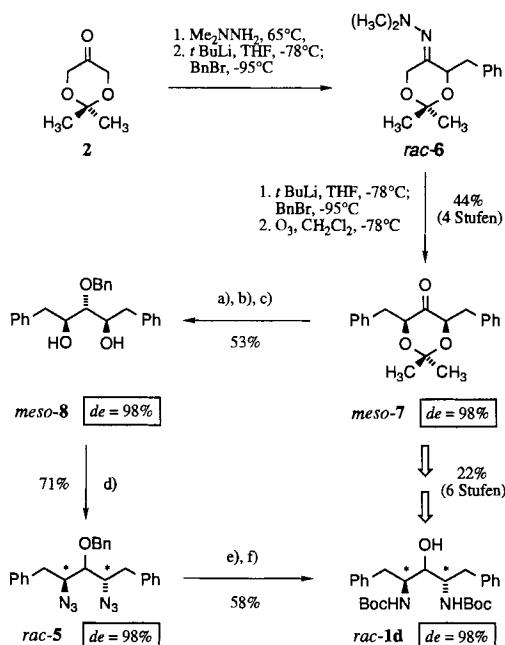
[*] Prof. Dr. D. Enders, Dr. U. Jegelka, Dipl.-Chem. B. Dücke
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

[**] 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. Enantioselektive Synthese C_2 -symmetrischer Protease-Inhibitoren. a) $LiAlH_4$, Et_2O , Raumtemperatur (RT), 99%; b) NaH , $BnBr$, Bu_4NI , THF , 15 h, quant.; c) 3 n HCl , $MeOH$, RT, 93%; d) 1. Tf_2O , 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 Dimethylhydrazone-Methode^[11] in einer Gesamtausbeute von 44% hergestellt. Im Gegensatz zur *trans*-Zweifachalkylierung von einfachen cyclischen Ketonen über *N,N*-Dimethylhydrazone (DMH)-Derivate erhält man bei der α,α' -Dibenzylierung 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 $S_{N}i$ -Reaktion erklärt werden: Zunächst wird aus dem 1,3-Diol ein Oxetan gebildet, welches Zn^{2+} -assistiert 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) $Zn(N_3)_2 \cdot Py$, Ph_3P , $iPrO_2C-N = N-CO_2iPr$, 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 × 200 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 zugetropft. Nach 15 h gibt man 9.6 mL einer 20proz. KOH-Lösung und eine Spatelspitze SiO_2 hinzu und saugt von der ausgefallenen Gallerie ab. Die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Einengen und Chromatographie (Kieselgel, Ether/Petrolether 1:2) erhält man 1.93 g (100%) Benzylether. Er wird in 10 mL $MeOH$ gelöst, 0.5 h mit 10 mL 3 n HCl gerührt und mit festem $NaHCO_3$ neutralisiert. Nach Ausschütteln mit Ether wird die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. 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 (Tf_2O) versetzt. 5 min später mit 1.5 mL 2,6-Lutidin. Es wird 30 min gerührt und dann erneut mit 0.2 mL Tf_2O 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 röhrt 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 zugetropft. Nach 12 h Röhren, Abfiltrieren über Celite und Chromatographie (Kieselgel, Ether/Petrolether 1:4) erhält man 0.1 g (75%) des dreifach geschützten Diaminoalkohols als farblose Kristalle, $F_p = 125$ °C (Petrolether); $[\alpha]_D^{23} + 23.5$ ($c = 1.0$, $CHCl_3$) 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, $[\alpha]_D^{23} + 19.39$ ($c = 0.98$, $CHCl_3$) (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, $K_p = 57$ °C/2.25 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, $F_p = 91^\circ\text{C}$ (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. Włodawer, M. Miller, M. Jaskolski, B. K. Sathyana-rayana, 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, I. 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. Saldívar, 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 Dimethylhydrazone 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 $[\text{L}_x\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]$ – 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-

[*] Prof. Dr. H.-O. Fröhlich, Dipl.-Chem. R. Wyrwa

Institut für Anorganische Chemie der Universität
August-Bebel-Straße 2, D-6900 Jena

Dr. H. Görls^{†,‡}

Max-Planck-Gesellschaft

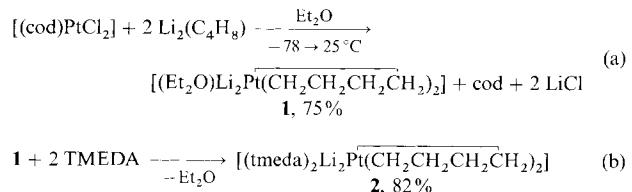
Arbeitsgruppe „CO₂-Chemie“ an der Universität Jena

[†] 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].

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 $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ und $[\text{L}_n\text{XYPt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ (L = Neutralligand; $\text{X} = \text{CH}_3, \text{I}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n = 1, 2$), 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 $[\text{L}_x\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ (L = Diethylether, $x = 1: 1$; $\text{L} = N,N',N'$ -Tetramethylethylenediamin (TMEDA), $x = 2: 2$; **2**) sowie über Ergebnisse ¹H- und ¹³C-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 dreizähnige 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 zweizähnige 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 ¹³C-NMR-Daten von **2** in C₆D₆ bei Raumtemperatur.

¹ H-NMR-Daten (200 MHz)	¹³ C-NMR-Daten (50 MHz)
$\delta(\text{Pt-CH}_2, 8\text{H, t}) = 1.33$	$\delta(\text{Pt-CH}_2) = 19.2$
$^2J(^{195}\text{Pt-}^1\text{H}) = 35.4 \text{ Hz}$	$^1J(^{195}\text{Pt-}^{13}\text{C}) = 498 \text{ Hz}$
$^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 5.9 \text{ Hz}$	
$\delta(\beta\text{-CH}_2, 8\text{H, m}) = 2.26$	$\delta(\beta\text{-CH}_2) = 38.2$
$\delta(\text{N-CH}_2, 8\text{H, s}) = 1.78$	$\delta(\text{N-CH}_2) = 56.6$
$\delta(\text{N-CH}_3, 24\text{H, s}) = 2.08$	$\delta(\text{N-CH}_3) = 45.6$