

Bis(2-ethylhexyl)carbonat: 180 g trockener Harnstoff, 1200 g 2-Ethyl-1-hexanol, 4 g Triphenylphosphan und 18 ml DIBAH-T-Lösung werden auf ca. 160 °C erhitzt. Das abgespaltene Ammoniak wird in einer Kühlzelle aufgefangen. Die Reaktionstemperatur wird im Verlauf von 16 h auf 270 °C gesteigert. Die Kühlzelle enthält 93 g NH₃ (91% Ausb.). Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols verbleiben 743 g des Produkts.

Poly(oxyacarbonyloxymethylen-1,4-cyclohexylenmethylen): 15 g Harnstoff, 30.3 g 1,4-Cyclohexandimethanol, 34 g Isonylalkohol, 0.34 g Triphenylphosphan und 1.2 ml DIBAH-T-Lösung werden auf 170 °C erhitzt; in 45 min wird die Temperatur auf 225 °C gesteigert und in weiteren 2.5 h kontinuierlich auf 260 °C erhöht. Im Wasserstrahl- und schließlich Ölumpenvakuum werden der überschüssige Isonylalkohol, etwas Diol und Diisonylcarbonat abdestilliert. Das Polycarbonat (32.8 g) ist nicht kristallin; $M_n = 11\,000$ (dampfdruckosmometrisch bestimmt), $\eta_{rel} = 1.26$ (gemessen als 0.5proz. CH₂Cl₂-Lösung, 25 °C).

Eingegangen am 13. Februar,
ergänzt am 31. März 1980 [Z 550]

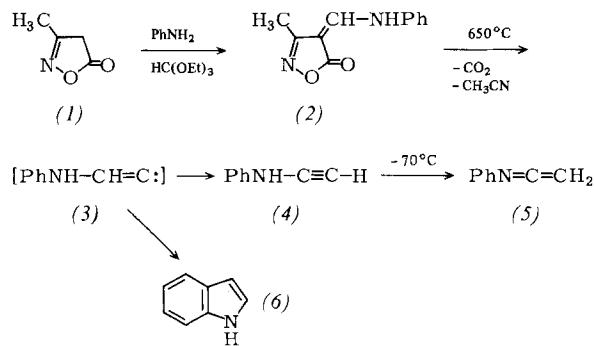
[1] W. J. Peppel, Ind. Eng. Chem. 50, 767 (1958).
 [2] W. Muenster, E. Dreher, DBP 1169459 (1960), BASF.
 [3] S. Sakai, T. Fujinama, T. Yamada, S. Furusawa, Nippon Kagaku Kaishi 10, 1789 (1975).
 [4] N. Yamazaki, S. Nakahama, F. Higashi, Polym. Prepr. 20, (1) 146 (1979).
 [5] A. Paquin, Z. Naturforsch. 1, 518 (1946).
 [6] S. Bowden, E. Butcher, J. Chem. Soc. 1939, 78.

N-Ethynylamine vom Typ R—NH—C≡C—H^{**}

Von Hans-Wilhelm Winter und Curt Wentrup[†]
Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Aminoacetylene mit primären oder sekundären Aminogruppen waren wegen ihrer Tautomerisierung zu Nitrilen bzw. Keteniminen bisher nicht bekannt. Wir haben nun eine Synthesemethode für Verbindungen dieses Typs entwickelt.

Die Blitzpyrolyse von 4-Methylen-isoxazol-5(4H)-onen führt bekanntlich zu Vinylidenen, die sich mit hoher Ausbeute zu Acetylenen umlagern^[1]. Das Edukt für die Synthese von N-Ethynylanilin (4), 4-(Anilinomethylen)-3-methyl-isoxazol-5(4H)-on (2), ist aus 4-Benzyliden-isoxazol-5(4H)-on und N,N'-Diphenylformamidin erhalten worden^[2]. Enamine vom Typ (2) lassen sich jedoch viel einfacher und in einer allgemeinen Reaktion aus dem Isoxazolon (1), Aminen und Orthoestern herstellen^[3].

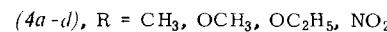
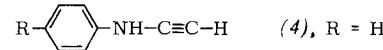


[†] Prof. Dr. C. Wentrup, Dipl.-Chem. H.-W. Winter
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

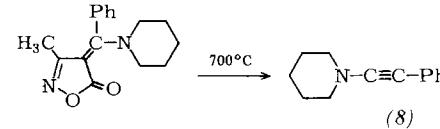
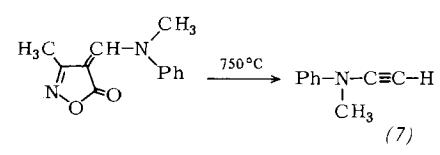
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt. Fräulein A. Damerius, Herrn L. A. J. Köhler und Herrn K.-P. Netsch danken wir für technische Mitarbeit.

So wurde (2) in 70% Ausbeute in weniger als 5 min durch Erhitzen einer äquimolaren Mischung von (1) und Anilin in Triethylorthoformiat erhalten. Die Pyrolyse von (2) wurde zunächst mit dem früher beschriebenen außenbeheizten Quarzrohr (32 × 2 cm) durchgeführt^[4]. (2) war bis ca. 450 °C/10⁻⁵ Torr beständig. Zwischen 450 und 650 °C entstanden zunehmende Mengen CO₂ und Acetonitril, die sich IR-spektroskopisch nachweisen ließen. Aufarbeitung bei Raumtemperatur ergab N-Phenylketenimin (5) (50% bei 650 °C/4 × 10⁻⁵ Torr), das IR- und NMR-spektroskopisch sowie durch Hydrolyse zu Acetanilid identifiziert wurde. Außerdem ließen sich aus diesem Ansatz 4.5% Indol (6) isolieren. Die Bildung von (6) wird einer Cyclisierung des Vinylidens (Carbens) (3) zugeschrieben (ähnliche Cyclisierungen vgl. ^[5]).

Die Isolierung von (5) deutet an, daß sich primär N-Ethynylanilin (4) gebildet hatte. Um (4) zu isolieren und nachzuweisen, wurde eine Pyrolyseapparatur mit IR-Einrichtung benutzt^[6]. Die Apparatur bestand aus einem Quarzrohr mit Sublimations- (5 cm) und Pyrolysezone (10 cm), das von einem wassergekühlten Edelstahlgehäuse umgeben war. Die Pyrolyseprodukte wurden direkt auf einen KBr-Träger kondensiert, der mit einem drehbaren Kryostaten (mit flüssigem Stickstoff) verbunden war und sich in einem Vakuumgehäuse mit KBr-Fenstern befand^[7]. In dieser Apparatur ließ sich (2) bei 650 °C/10⁻⁵ Torr zu (4) zersetzen, das bei -196 °C stabil ist und durch die starken IR-Banden bei 2120 (C≡C) und 3290 (C≡C—H) cm⁻¹ identifiziert wurde; die letzte Bande wurde von einer breiten NH-Bande bei ca. 3200–3300 cm⁻¹ überlagert. Diese Banden verschwanden beim Erwärmen auf -70 bis -60 °C zugunsten der Banden des Ketenimins (5).



Mit (4) verwandte Aminoacetylene wurden auf ähnlichem Weg erhalten [(4a): 2125 cm⁻¹, (4b): 2123 cm⁻¹, (4c): 2125 cm⁻¹, (4d): 2136 cm⁻¹] und durch Temperaturerhöhung zu den Keteniminen (5a-d) umgelagert^[8]. Diese Tautomerisierung ist bei Verwendung von N,N-disubstituierten 4-(Aminomethylen)-3-methylisoxazol-5(4H)-onen^[3] nicht möglich. Beispiele für deren Pyrolyseprodukte sind die Acetylene (7) (2130 cm⁻¹) und (8) (2220 cm⁻¹).



Arbeitsvorschrift

(5): 670 mg (2) wurden aus einem bei 125 °C gehaltenen Vorratsbehälter in die Pyrolyseapparatur sublimiert und bei 650 °C/4 × 10⁻⁵ Torr zersetzt. Die Produkte wurden in einem mit flüssigem N₂ gekühlten U-Rohr gesammelt. Vakuumdestillation unterhalb 0 °C ergab CO₂ und Acetonitril, weitere Destillation bei 25 °C führte zu (5) (50%); IR (CCl₄): 2040 vs, 2020 vs, 1600 s, 1500 s, 700 s cm⁻¹; ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 3.4$ (s, 2 H), 7.2 (m, 5 H). (5) war mit einer authentischen Probe^[9] identisch. – In einem getrennten Experiment wurden

die kalten Pyrolyseprodukte mit 50 ml 10% HCl versetzt. Nach 2 h bei Raumtemperatur wurde die Mischung mit Essigester extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, eingeengt und an $SiO_2/CHCl_3$ chromatographiert. Elution mit $CHCl_3$ und anschließend $CHCl_3/CH_3OH$ (9:1) ergab (6) (4.5%), Edukt (2) (13%) und Acetanilid (43%).

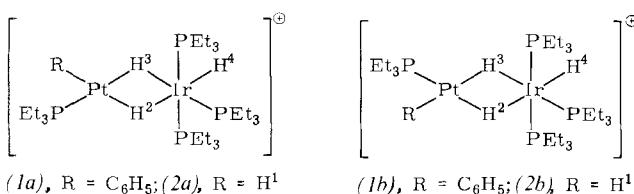
Eingegangen am 10. März,
ergänzt am 7. Juli 1980 [Z 551]

- [1] C. Wentrup, H.-W. Winter, *Angew. Chem.* 90, 643 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 609 (1978); C. Wentrup, W. Reichen, *Helv. Chim. Acta* 59, 2615 (1976).
- [2] F. B. Dains, E. L. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* 35, 959 (1913).
- [3] H.-J. Wollweber, *Dissertation, Universität Marburg* 1980.
- [4] N. M. Lán, C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* 59, 2068 (1976).
- [5] J. Becker, C. Wentrup, E. Katz, K.-P. Zeller, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck. R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, G. P. Jackman, *Aust. J. Chem.* 30, 1757 (1977).
- [6] H.-W. Winter, L. A. J. Köhler, C. Wentrup, noch unveröffentlicht.
- [7] Fabrikat der Firma Air Products. Abstand zwischen dem Ende des Pyrolyserohrs und dem KBr-Träger: ca. 1 cm.
- [8] Experimente in Zusammenarbeit mit H. Briebl.
- [9] H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* 4, 887 (1921). Spektren siehe auch J. K. Crandall, W. W. Conover, *J. Org. Chem.* 39, 63 (1974).

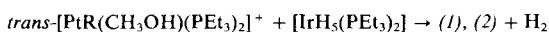
Neue Bishydrido-überbrückte zweikernige Platin-Iridium-Komplexe^[**]

Von Attilio Immirzi, Alfredo Musco, Paul S. Pregosin und Luigi M. Venanzi^[*]

Carbonylkomplexe mit überbrückenden Wasserstoffatomen sind in der Übergangsmetallchemie recht häufig^[1]. Vor kurzem sind auch derartige Komplexe ohne CO-Liganden bekanntgeworden^[2]. Die meisten dieser Komplexe enthalten zwei gleiche Metallatome^[1]; für Komplexe mit verschiedenen Metallatomen^[3,4] existieren nur wenige Beispiele. Wir berichten über Synthese und strukturelle Charakterisierung der stabilen Pt-Ir-Kationen (1) und (2) mit doppelten Hydridobrücken.



Die Kationen (1) und (2) bilden sich wie folgt:



Bei der Reaktion wird ein Phosphanligand von Platin auf Iridium übertragen – ein recht ungewöhnliches Phänomen in Abwesenheit freier Liganden^[5]. Wir haben eine Röntgen-Strukturanalyse von (1a)[BPh₄] durchgeführt (Abb. 1)^[6]. Die Molekülgeometrie des Kations (1a) ist in Einklang mit quadratisch-planarer Koordination an Pt^{II}, oktaedrischer Koordination an Ir^{III}, zwei Hydridobrücken zwischen den beiden Metallatomen und einem terminalen H-Atom an Ir.

Die Atome Pt, P1, C1, Ir und P2 liegen nahezu in einer Ebene; P1 und P2 sind cisoid angeordnet. Die axialen Liganden Et₃P₃ und Et₃P₄ sind etwas zu den H-Brücken verschoben und verringern dadurch die sterische Wechselwirkung mit dem äquatorialen Phosphanliganden Et₃P₃. Der Pt···Ir-Abstand stimmt praktisch mit dem Pt···Pt-Abstand (2.692(3) Å) in (Cy₃P)(Me₃Si)Pt(μ-H)₂Pt(Me₃Si)(Cy₃P)] (Cy = Cyclohexyl)^[7] überein und ist etwas länger als der Ir···Ir-Abstand (2.518 Å) in [(Ph₃P)₂(H)Ir(μ-H)₃Ir(H)(Ph₃P)₂][PF₆]^[8], d. h. in einer Verbindung mit drei Hydridobrücken.

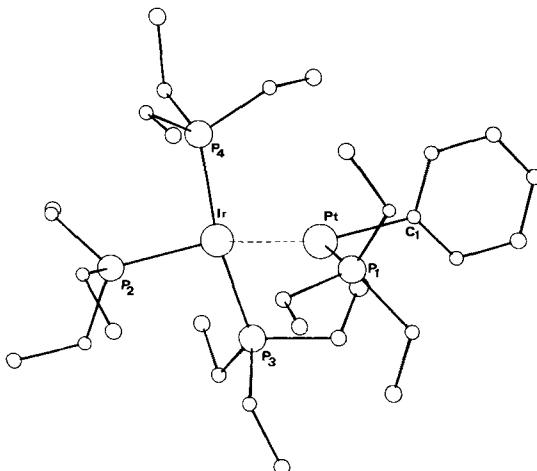


Abb. 1. Molekülstruktur des Kations (1a). Bindungslängen [Å]: Pt···Ir 2.687(2), Pt···C1 2.08(2), Pt···P1 2.213(6), Ir···P2 2.323(5), Ir···P3 2.354(6), Ir···P4 2.341(6); Bindungswinkel [°]: Pt···Ir···P2 138.2(1), Pt···Ir···P3 86.6, Pt···Ir···P4 91.2(1), Ir···Pt···C1 133.0(3), Ir···Pt···P1 140.7(1), P2···Ir···P3 96.6, P2···Ir···P4 94.5(2), P3···Ir···P4 165.7(1), Diederwinkel (°, mittlerer Fehler 1°): P1···Pt···Ir···P2 = 2, P1···Pt···Ir···P3 = 94, P1···Pt···Ir···P4 = 100, P2···Ir···Pt···C1 = 178, P3···Ir···Pt···C1 = 82, P4···Ir···Pt···C1 = 84.

Die Annahme, daß (1) und (2) terminale und brückenbildende Hydridoliganden enthalten, wird ¹H-NMR-spektroskopisch gestützt. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum von (1a), in CD_2Cl_2 bei $-60^\circ C$ gelöst und gemessen, werden wie folgt zugeordnet: $\delta = -7.05$ (H₂, ¹J(PtH) = 671 Hz), -9.04 (H₃, ¹J(PtH) = 662 Hz), -15.27 (H₄); 16.3 (P1, ¹J(PtP1) = 3656 Hz, ⁴J(P1P2) = 43 Hz, ⁴J(P1P3) = 4 Hz, 6.0 (P2, ²J(P2P3) = 18 Hz), -4.5 (P3, ³J(PtP3) = 40 Hz). Beim Erwärmen auf $-30^\circ C$ treten neue Signale auf, die dem Isomer (1b) zugeordnet werden: $\delta = -4.18$ (H₂ oder H₃, ¹J(PtH₂ oder H₃) = 826 Hz), -11.64 (H₃ oder H₂, ¹J(PtH₃ oder H₄) = 525 Hz), -14.61 (H₄), 18.7 (P1, ¹J(PtP1) = 3349 Hz, ⁴J(P1P3) = 4 Hz, 5.6 (P2, ²J(P2P3) = 18 Hz), -2.3 (P3, ³J(PtP3) = 36 Hz). Bei dieser Temperatur bildet sich in ca. 1 h eine 1:1-Mischung von (1a) und (1b). Die gleiche Isomerenzusammensetzung wird bei Raumtemperatur beobachtet. Beim Isomer (1a) ist es vorteilhaft, daß a) das Signal für H₃ sofort zugeordnet werden kann, da sich dieses H-Atom *trans* zu zwei PEt₃-Gruppen befindet und daher zwei starke Kopplungen ²J(P1H₃) und ²J(P2H₃) aufweist (66 Hz)^[9] und b) H₂ keine starke Kopplung (> 20 Hz) ²J(P1H₂) oder ²J(P2H₂) zeigt. Im Isomer (1b) haben jedoch sowohl H₂ als auch H₃ je eine starke ²J(PH)-Kopplung (ca. 74 Hz).

Die Struktur von (2a) und (2b) ließ sich aufgrund der NMR-Spektren analog zuordnen.

Arbeitsvorschrift

(1a)[BPh₄]: Eine Lösung von 0.143 g (0.73 mmol) AgBF₄ in 3 ml Methanol wurde zu einer Suspension von 0.400 g (0.73 mmol) *trans*-[PtCl(C₆H₅)(PEt₃)₂] in 5 ml Methanol gegeben und vom Niederschlag (AgCl) abfiltriert. Dem farblosen Filtrat wurde eine Lösung von 0.319 g (0.73 mmol)

[*] Prof. L. M. Venanzi, Dr. A. Musco, Dr. P. S. Pregosin
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich (Schweiz)

Dr. A. Immirzi
Istituto di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.
Via A. Corti 12, Milano (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.