

Spektrum starke Keten- und Carbonylbanden auf ($\nu = 2080$ bzw. 1625 cm^{-1}); eine peroxidische O—O-Bindung konnte weder IR-spektroskopisch (keine Bande bei $\nu = 825 \text{ cm}^{-1}$) noch durch einen Iodtest nachgewiesen werden^[7]. (5) isomerisiert in Lösung zu der schon bekannten Verbindung $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{O}_2)]\text{C}_3\text{O}_2$, deren IR-Spektrum eine intensive Bande bei $\nu = 1685 \text{ cm}^{-1}$ enthält^[8].

Diese Reaktionen von Kohlenstoffsuboxid (1) mit den Platinverbindungen (2) und (4) interessieren, weil dabei Komplexe entstehen, in denen „freies“ Keten vorliegt, d. h. der Ligand mit intakter Ketengruppe; daneben ist bedeutsam, daß der Disauerstoffligand in (4) C_2O_2 direkt angreift.

Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden in entgasten Lösungsmitteln und unter Argon durchgeführt. (1) wurde durch Dehydratisierung von Malonsäure mit P_4O_{10} hergestellt.

(3): 0.25 mmol (1) werden bei -20°C in eine Lösung von 0.19 mmol (2) in 10 cm^3 Ether eingeleitet; das weiße, mikrokristalline (3) wird abfiltriert. Ausbeute 37%, $\text{Fp}=128-129^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

(5): 2.8 mmol (1) werden bei -15°C in eine Lösung von 2.1 g (2.8 mmol) (4) in 30 cm^3 CH_2Cl_2 eingeleitet; das weiße, mikrokristalline (5) wird abfiltriert und mit kaltem CH_2Cl_2 gewaschen. Ausbeute 41%, $\text{Fp}=130\text{--}132^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Nach der Elementaranalyse liegt (5) · CH_2Cl_2 vor.

Eingegangen am 9. Juni 1980 [Z 713a]

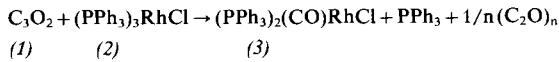
- [1] Siehe z. B. T. Kappe, E. Ziegler, *Angew. Chem.* 86, 529 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 491 (1974); L. D. Brown, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3968 (1977).
 - [2] A. P. Ginsberg, W. E. Silverthorn, *Chem. Commun.* 1969, 823.
 - [3] P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 993; H. Ueda, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 2250 (1977).
 - [4] Rhodium(I)- und Nickel(0)-Komplexe reagieren auf diese Weise: G. Patai, L. Pandolfo, P. Segala, XII. Natl. Congr. Inorg. Chem., Triest, 11.-15. Sept. 1979.
 - [5] K. Schorpp, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 28, 738 (1973).
 - [6] Ähnliche Reaktion bei der Aktivierung von Acetylenen siehe H. C. Clark, A. B. Goel, C. S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6241 (1978).
 - [7] $(\text{Ph}_2\text{EtP})_2\text{Pt}(\text{O}_2)$ und $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{O}_2)$ oxidieren koordinierte Phosphan-Derivate; siehe auch A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8337 (1977).
 - [8] Diese Verbindung kann in Lösung direkt aus $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{O}_2)$ und C_3O_2 erhalten werden: K. S. Kolomnikov, Y. D. Koreshkov, T. S. Lobeeva, M. E. Volpin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1972, 1181.

Reaktionen von Kohlenstoffsuboxid mit Rhodium(I)-Komplexen^[]**

Von *Gastone Palearo* und *Luciano Pandolfo*^[*]

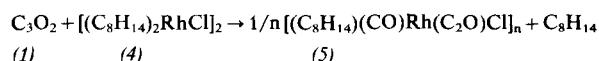
An unsere Studien der Koordinationseigenschaften von Carbonsuboxid (1) in Übergangsmetallkomplexen anknüpfend^[1] untersuchten wir die Reaktionen von Rhodium(I)-Verbindungen mit (1).

Die Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ (2) mit (1) in Benzol ergibt neben Triphenylphosphan *trans*- $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{RhCl}$ (3) und aus C_2O entstandene Polymere^[2].



Der Verlauf der Reaktion in CH_2Cl_2 konnte IR-spektroskopisch verfolgt werden: Eine zu Beginn auftauchende intensive Bande bei 2080 cm^{-1} (ν_{keten}) wird schwächer und verschwindet, während eine Bande bei 1970 cm^{-1} (ν_{CO}) immer stärker wird. Eine Bande bei 2210 cm^{-1} , die ihr Intensitätsmaximum nach 1 h erreicht, ist nach 24 h völlig verschwunden. Nach diesen Befunden könnte die Reaktion durch den nucleophilen Angriff einer dreifach koordinierten Rhodium-Spezies am elektrophilen C-1 in (1) eingeleitet werden. Dabei wird (1) in CO und C_2O gespalten, und es entsteht die thermodynamisch stabile Carbonylrhodium-Verbindung (3)^[3].

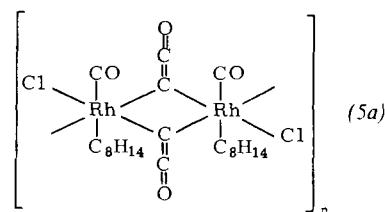
Der Zweikernkomplex $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ (4) reagiert mit (1) in Toluol zum ziegelroten Komplex (5).



Die stabile Verbindung (5) ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich; nur Chlor-Brücken spaltende Solutienten wie Pyridin „lösen“ (5).



Das IR-Spektrum von (5) enthält Banden einer terminalen Carbonylgruppe ($\nu = 2010 \text{ cm}^{-1}$), einer Rh—Cl-Brücke ($\nu = 303 \text{ cm}^{-1}$), einer Keteneinheit ($\nu = 2080 \text{ cm}^{-1}$) und des Cycloocten-Liganden ($\nu = 2935, 2800 \text{ cm}^{-1}$); dieser konnte auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden ([D₆] Dimethylsulfoxid; $\delta = 5.51$ (2H), 2.51 (4H), 1.43 (8H)). Potentiostatische Coulometrie (-1.75 V vs. SCE) an einer Platin-Elektrode zeigt, daß bei der Kathodenreaktion von (5) drei Elektronen übertragen werden. Nach diesen Befunden muß es sich bei (5) um einen polymeren Rhodium(III)-Komplex mit Chlor- und Carben-Brücken der Struktur (5a) handeln^[4].



Kohlenstoffsuboxid (1) reagiert nicht mit $[(C_8H_{12})RhCl]_2$ und $[(C_2H_4)_2Rh(C_5H_5)]$ in CH_2Cl_2 . Der hier beschriebene Reaktionstyp ist von besonderem Interesse für die katalytische Decarbonylierung^[5].

Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. (1) wurde durch Dehydratisierung von Malonsäure mit P_4O_{10} hergestellt.

(3): 2.3 mmol (1) werden bei Raumtemperatur in eine Lösung von 2.27 mmol (2) in 100 cm³ Benzol eingeleitet; der rote Niederschlag wird abfiltriert und aus Aceton kristallisiert. Gelbe Kristalle^[3], Fp = 195 °C.

(5): 1.45 mmol (1) werden bei 0°C in eine Lösung von 1.28 mmol (4) in 50 cm³ Toluol eingeleitet; dabei färbt sich

[*] Prof. Dr. G. Paiaro, Dr. L. Pandolfo
Istituto di Chimica Analitica, Università di Padova
Via E. Marzolo 1, I-35100 Padova (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom C. N. R. (Roma) unterstützt.

die Lösung rot. Nach 24 h ist die Lösung farblos, und ein roter Feststoff ist entstanden. Nach der Elementaranalyse handelt es sich um $(5) \cdot C_7H_8$; Ausbeute 77%.

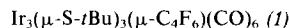
Eingegangen am 30. Juni 1980 [Z 713 b]

- [1] G. Pajaro, L. Pandolfo, Angew. Chem. 93, (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 3 (1981).
- [2] D. G. Williamson, K. D. Bayes, J. Am. Chem. Soc. 90, 1957 (1968).
- [3] Röntgen-Strukturanalyse von (3): A. Del Pra, G. Zanotti, P. Segala, Cryst. Struct. Commun. 8, 959 (1979).
- [4] P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira, N. Hagiwara, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 993; H. Ueda, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 2250 (1977).
- [5] M. C. Baird, C. J. Nyman, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1968, 348.

Intramolekulare nucleophile Addition in einem Thiolato-überbrückten „kronenähnlichen“ Iridiumkomplex

Von J. Devillers, D. de Montauzon und René Poilblanc^[*]

Die oxidative Addition eines Alkins an Iridium(I) in Zweikernkomplexen ist kürzlich beschrieben worden^[1]. Ausgehend von $[Ir(\mu-S-tBu)(CO)]_2$ wurde der Dreikernkomplex (1) mit $Ir^{II}-Ir^{II}$ -Bindung erhalten.



Wir fanden jetzt, daß (1) mit überschüssigem Hexafluor-2-butin einen Komplex bildet, dessen chemische und spektroskopische Daten^[2] mit der Formel (2) in Einklang sind.



Im IR-Spektrum^[2] treten fünf CO-Banden und zwei Gruppen von C=C-Banden auf. Die Bande bei 1621 cm^{-1} kann einem σ -gebundenen Alkin^[3] wie im Komplex (1) zugeschrieben werden. Die beiden anderen Banden werden einem π -gebundenen Alkin zugeordnet^[4]. Das ^{19}F -NMR-Spektrum^[2] bestätigt die Existenz dieser beiden Koordinationsarten der Alkinliganden. Nach dem 1H -NMR-Spektrum^[2] sind die drei *tert*-Butylthiolatogruppen nicht äquivalent.

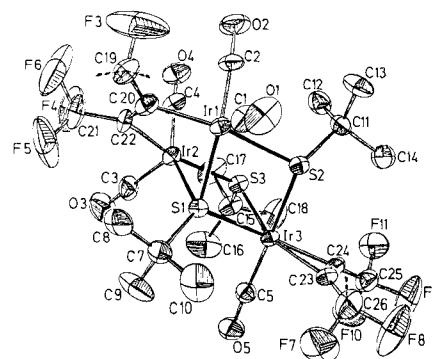


Abb. 1 ORTEP-Zeichnung des Komplexes (2) im Kristall [5]; die Atome F1, F2 und F9 wurden weggelassen. Wichtigste Abstände und Winkel: Ir1–Ir2 = 2.707(1), Ir1–Ir3 = 3.730(1), Ir2–Ir3 = 3.717(1), Ir1–S1 = 2.342(2), Ir2–S1 = 2.339(3), Ir3–S1 = 2.467(2), Ir3–S2 = 2.453(2), Ir3–S3 = 2.431(3), Ir1–C1 = 1.940(13), C1–O1 = 1.115(13), Ir1–C20 = 2.085(10), Ir3–C24 = 2.036(10), S1–C7 = 1.889(10), C20–C22 = 1.291(15), C23–C24 = 1.244(14) Å; Ir1–S1–Ir2 = 70.7, Ir2–S3–Ir3 = 99.7, S1–Ir1–S2 = 78.7, S1–Ir2–S3 = 80.7, S1–Ir3–C5 = 97.2, C24–Ir3–S2 = 93.3, S2–Ir3–C5 = 170.8, Ir1–S1–C7 = 124.3, C1–Ir1–C2 = 98.2°.

[*] Prof. Dr. R. Poilblanc, J. Devillers, D. de Montauzon
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
associé à l'Université Paul Sabatier
205 route de Narbonne, F-31400 Toulouse (Frankreich)

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse. Die Geometrie um die Ir^{II}-Atome (Ir1 und Ir2) ist fast ebenso wie in (1). Die Ähnlichkeit der Ir1–Ir2-Abstände in (1) und (2) (2.69 bzw. 2.71 Å) legt eine Ir–Ir-Bindung in (2) nahe. Beim Ir^I-Atom (Ir3) hat der Ersatz eines CO-Liganden durch einen π -gebundenen C_4F_6 -Liganden zu einer signifikanten Strukturänderung im restlichen Teil des Komplexes geführt. Die Sesselkonformation des Ringes Ir1–S1–Ir2–S3–Ir3–S2 in (1) wird in (2) in eine „Boot“-Konformation umgewandelt. Die Drehung von Ir3 um die S3–S2-Achse ist wahrscheinlich mit den räumlichen Änderungen an S3 und mit der Bildung der Ir3–S1-Bindung korreliert. Die Bindungslängen Ir3–S1, Ir3–S2 und Ir3–S3 sind ähnlich (Abb. 1); daraus folgt, daß S1 an alle drei Iridiumatome gebunden und somit tetrakoordiniert ist. Aus dem gleichen Grund erhöht sich die Koordinationszahl von Ir3 bei der Umwandlung von (1) in (2) von vier auf fünf. Ir3 ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert; S1, S3 und die Mitte der Bindung C23–C24 sind äquatorial angeordnet. Die Bildung der Ir3–S1-Bindung und die damit verbundenen Strukturänderungen werden dem elektronenziehenden Effekt der Fluoralkingruppe an Ir3 zugeschrieben.

Arbeitsvorschrift

0.587 g (ca. 0.5 mmol) (1)^[1] wurden in ein dickwandiges Glasgefäß mit Teflonstopfen gefüllt. Nach Evakuieren und Abkühlen auf -196°C wurden ca. 30 cm^3 Pentan und 1.0 g Hexafluor-2-butin (Überschuß) in das Gefäß kondensiert. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und 3 d Röhren wurde die Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Umkristallisation des Rückstandes bei -20°C in 3 cm^3 Pentan ergab zitronengelbe Kristalle, die im Vakuum getrocknet wurden; Ausbeute 72%.

Eingegangen am 23. Juli 1980 [Z 714]

- [1] J. Devillers, J. J. Bonnet, D. de Montauzon, J. Galy, R. Poilblanc, Inorg. Chem. 19, 154 (1980).
- [2] IR (Hexadecan): $\nu_{CO} = 2096\text{ s}, 2080\text{ vs}, 2051\text{ vs}, 2036\text{ m}, 2020\text{ s}; (\text{CsBr})$: $\nu_{C=C} = 1621\text{ s}, 1830\text{ vs}, 1802\text{ vs}; ^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , TMS int.): $\delta = 1.28, 1.19, 1.01; ^{19}\text{F-NMR}$ (C_6H_6 , CF_3COOH int.): $\delta = 19.9, 18.9; F_p = 119^\circ\text{C}$.
- [3] J. L. Davidson, W. Harrison, D. W. A. Sharp, G. A. Sim, J. Organomet. Chem. 46, C47 (1972); R. Mathieu, R. Poilblanc, ibid. 142, 351 (1977).
- [4] D. R. Russel, A. Tucker, J. Organomet. Chem. 125, 303 (1977); D. A. Clarke, R. D. W. Kemmitt, D. R. Russel, P. Tucker, ibid. 93, C37 (1975).
- [5] Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=2$; $a = 11.4892(17)$, $b = 16.0528(25)$, $c = 10.2673(22)$ Å, $\alpha = 95.764(17)$, $\beta = 101.740(17)$, $\gamma = 90.781(12)^\circ$; $V = 1843.4\text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{theor}} = 2.41\text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{exp}} = 2.40\text{ g cm}^{-3}$; 6657 Reflexe (MoK_α -Strahlung), davon 4672 mit $I > 3\sigma(I)$, Verfeinerung bis $R = 3.49\%$.

Addition von Inaminen an Vinylketene^[**]

Von Karl Heinz Dötz, Barbara Trenkle
und Ulrich Schubert^[*]

Ketene können Inamine an die C=C- oder an die C=O-Bindung addieren^[1]. Der kürzlich erschlossene Zugang zu stabilen Vinylketenen^[2] bietet die Möglichkeit, auch das nahezu unerforschte Cycloadditionsverhalten^[3] dieser Verbindungsklasse zu untersuchen.

Bei der Reaktion von 4-Methoxy-4-(4-trifluoromethylphenyl)-2,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien-1-on (1) mit 1-Diethylamino-1-propin (2) in Hexan bei Raumtemperatur er-

[*] Dr. K. H. Dötz [[†]], B. Trenkle, Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[†] Korrespondenzautor.

[**] Vinylketene, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: [2b].