

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%.

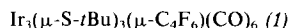
Eingegangen am 30. Juni 1980 [Z 713 b]

- [1] G. Paiaro, 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. Hagihara, *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<sup>[\*]</sup>

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



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



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

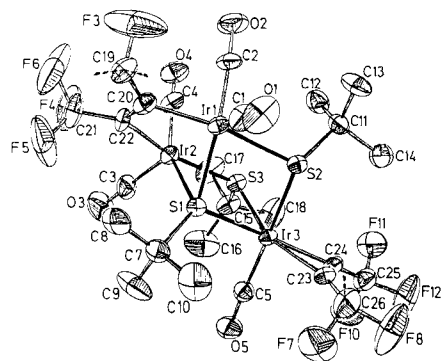


Abb. 1 ORTEP-Zeichnung des Komplexes (2) im Kristall [5]; die Atome F1, F2 und F9 wurden weggelassen. Wichtigste Abstände und Winkel: Ir1—Ir2=2.707(1), Ir1—Ir3=3.730(1), Ir2—Ir3=3.717(1), Ir1—S1=2.342(2), Ir2—S1=2.339(3), Ir3—S1=2.467(2), Ir3—S2=2.453(2), Ir3—S3=2.431(3), Ir1—C1=1.940(13), C1—O1=1.115(13), 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  $\pi$ -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 Fluoralkylgruppe an Ir3 zugeschrieben.

## Arbeitsvorschrift

0.587 g (ca. 0.5 mmol) (1)<sup>[1]</sup> wurden in ein dickwandiges Glasgefäß mit Teflonstopfen gefüllt. Nach Evakuieren und Abkühlen auf  $-196^\circ\text{C}$  wurden ca.  $30\text{ cm}^3$  Pentan und 1.0 g Hexafluor-2-butan (Überschuß) in das Gefäß kondensiert. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und 3 d Rühren wurde die Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Umkristallisation des Rückstandes bei  $-20^\circ\text{C}$  in  $3\text{ cm}^3$  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):  $\nu_{CO}=2096\text{ s}, 2080\text{ vs.}, 2051\text{ vs.}, 2036\text{ m}, 2020\text{ s}$ ; (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,  $\alpha=95.764(17)$ ,  $\beta=101.740(17)$ ,  $\gamma=90.781(12)^\circ$ ;  $V=1843.4\text{ Å}^3$ ;  $\rho_{\text{ber}}=2.41\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{calc}}=2.40\text{ g cm}^{-3}$ ; 6657 Reflexe ( $MoK\alpha$ -Strahlung), davon 4672 mit  $I>3\sigma(I)$ . Verfeinerung bis  $R=3.49\%$ .

## Addition von Inaminen an Vinylketene<sup>[\*\*]</sup>

Von Karl Heinz Dötz, Barbara Trenkle und Ulrich Schubert<sup>[\*]</sup>

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

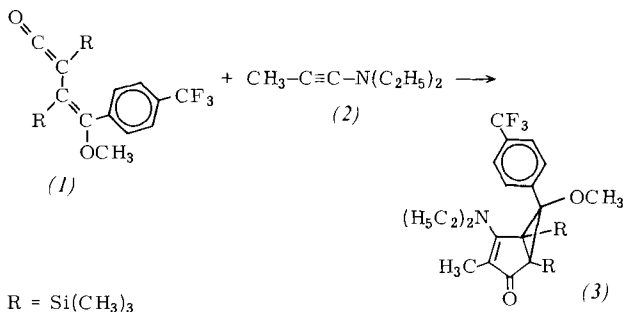
Bei der Reaktion von 4-Methoxy-4-(4-trifluoromethylphenyl)-2,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien-1-on (1) mit 1-Diethylamino-1-propin (2) in Hexan bei Raumtemperatur er-

[\*] 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].

hält man statt des erwarteten Vierrings das Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on-Derivat (3). Von den möglichen *endo-exo*-Isomeren entsteht dabei nur die *endo*-Aryl-Form. Derartige Bicyclen sind bereits durch Photolyse von Cyclohexadienonen zugänglich: Aus arylsubstituierten *o*-Chinolacetaten entstehen z. B. ausschließlich die *endo*-Aryl-Verbindungen, während *p*-Chinol-Derivate überwiegend *exo*-Isomere liefern<sup>[4]</sup>.



Das IR-Spektrum<sup>[5]</sup> von (3) zeigt eine extrem langwellig verschobene  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorption bei  $1585\text{ cm}^{-1}$ , was auf eine beträchtliche Ladungsübertragung von der Amino- in die Carbonylgruppe hinweist. Dies wird durch die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> (Abb. 1) bestätigt, die für die Amino-Gruppe des Fünfrings eine Verkürzung der C4—N- (137.9 pm) und C2—C3-Abstände (141.5 pm) sowie eine Verlängerung der C2—O2-Bindung (125.2 pm), jeweils bezogen auf analoge Bicyclen ohne Aminofunktion, ergibt. Für die Aufweitung der C1—C5-Bindung (156.6 pm) und der C5(C6)—C1—Si1- ( $136.7^\circ$ ,  $124.1^\circ$ ) sowie C1(C6)—C5—Si2-Winkel ( $124.8^\circ$ ,  $129.2^\circ$ ) dürften die beiden *cis*-ständigen Trimethylsilylsubstituenten maßgebend sein.

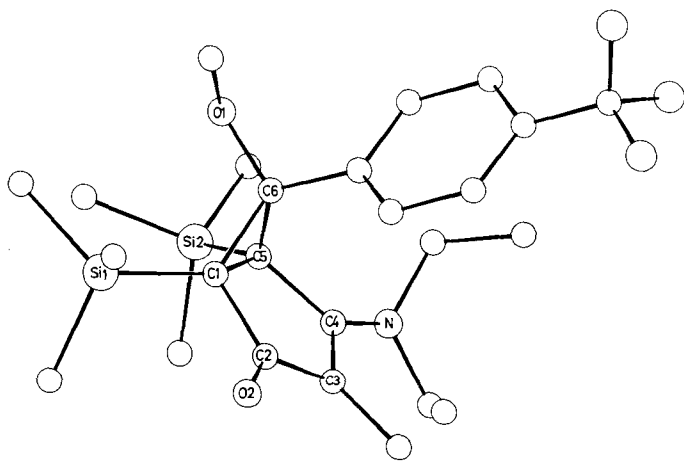


Abb. 1. Molekülbau von (3) [6].

Die Bildung des Bicyclus (3) läßt sich mit einer primären [2+2]-Cycloaddition des Inamins an das Vinylketen zum Cyclobutenon und dessen anschließende Ringöffnung zu einem homologisierten Dienylketen erklären. Derartige Verbindungen wurden bei der Photoisomerisierung von Cyclohexadienonen als Vorstufen zu Bicyclohexenonen bereits nachgewiesen<sup>[7]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1.08 g (2.7 mmol) (1) in 15 cm<sup>3</sup> Hexan wird mit 0.84 cm<sup>3</sup> (6.0 mmol) (2) 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Silicagel (Merck, Akt. 2–3) chromatogra-

phiert. Elution der gelben Hauptzone mit Dichlormethan/Pentan (1:1) ergibt nach Umkristallisation aus Pentan farblose Kristalle. Ausbeute: 0.51 g (38%) (3), Fp =  $122^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 23. Juli 1980 [Z 715]

- [1] H. G. Viehe: The Chemistry of Acetylenes. Marcel Dekker, New York 1969.
- [2] a) K. H. Dötz, Angew. Chem. 91, 1021 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 954 (1979); b) K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, Chem. Ber. 113, 1449 (1980).
- [3] G. B. Payne, J. Org. Chem. 31, 718 (1966).
- [4] W. J. Seifert, H. Perst, W. Dannenberg, Tetrahedron Lett. 1973, 4999; W. Dannenberg, H. Perst, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 1873.
- [5] KBr-Preßling.
- [6] 2421 Strukturdaten ( $F_0 \geq 4.3\sigma$ , Syntex P21/XTL,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ ,  $\lambda = 71.069\text{ pm}$ ,  $R_1 = 0.081$ ; triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $Z = 2$ ;  $a = 1035(3)$ ,  $b = 1039(2)$ ,  $c = 1341(3)\text{ pm}$ ;  $\alpha = 98.2(2)$ ,  $\beta = 96.2(2)$ ,  $\gamma = 100.3(2)^\circ$ ,  $V = 1391 \cdot 10^6\text{ pm}^3$ ).
- [7] Übersicht: G. Quinkert, Angew. Chem. 84, 1157 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 1072 (1972).

### Neue 4-Amino-2-azabutadiene und 1-Aminobutadiene; Synthesen von Pyridinen, Benzolen und Azolen<sup>[\*\*]</sup>

Von Rudolf Gompper und Ulrich Heinemann<sup>[\*]</sup>

2-Aza-1,3-butadiene sind seit etwa zehn Jahren unter verschiedenen Aspekten hergestellt worden; nur einige wenige 1-Amino-<sup>[1]</sup> und 1-Alkoxy-2-azabutadiene<sup>[2]</sup> wurden bis jetzt zur Gewinnung von Pyridinen durch Diels-Alder-Reaktionen herangezogen. Zahlreiche interessante [4+2]-Cycloadditionen sind dagegen von donorsubstituierten 1,3-Dienen bekannt (vgl. [3]). Weitere Methoden zur Herstellung von donorsubstituierten 2-Azabutadienen erscheinen deshalb wünschenswert.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Reaktionen 1-acceptorsubstituierter Vinamidiniumsalze<sup>[4]</sup> haben wir gefunden, daß sich die Azomethine (1)<sup>[5]</sup> durch Erhitzen mit Dimethylformamid-diethylacetal in 4-Amino-2-azabutadiene (2) umwandeln lassen (Tabelle 1 und 2).

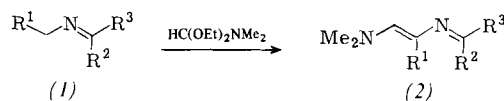


Tabelle 1. Synthetisierte 4-Amino-2-azabutadiene (2).

(2)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	CO <sub>2</sub> Me	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	83	99–100
b	CO <sub>2</sub> Me	H	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	112–114
c	CO <sub>2</sub> Me	H	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82	86–88
d	CO <sub>2</sub> Me	H	<i>p</i> -Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	58	138–139
e	CN	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	35	120–121
f	CO <sub>2</sub> Me	SMe	SMe	87	75
g [a]	CO <sub>2</sub> Me	H	NMe <sub>2</sub>	47	[b]

[a] [2g] konnte nur mit [Me<sub>2</sub>NCHCl]<sup>+</sup>Cl<sup>−</sup> in Gegenwart von NEt<sub>3</sub> erhalten werden [8]. [b] Kp =  $140^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ mbar}$  (Kugelrohr).

Nach demselben Verfahren entsteht aus dem Gemisch der Ester (3a) und (3b)<sup>[6]</sup> das 1-Amino-butadien (4). Orientierende Versuche haben gezeigt, daß sich auch andere Orthocarbonsäure- und Orthokohlensäure-Derivate sowie sich davon

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. U. Heinemann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.