

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%.

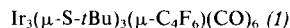
Eingegangen am 30. Juni 1980 [Z 713 b]

- [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.

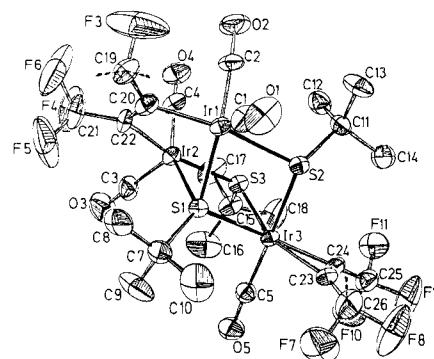


Abb. 1 ORTEP-Zeichnung des Komplexes (2) im Kristall [5]; die Atome F1, F2 und F9 wurden weggelassen. Wichtigste Abstände und Winkel: Ir1–Ir2 = 2.707(1), Ir1–Ir3 = 3.730(1), Ir2–Ir3 = 3.717(1), Ir1–S1 = 2.342(2), Ir2–S1 = 2.339(3), Ir3–S1 = 2.467(2), Ir3–S2 = 2.453(2), Ir3–S3 = 2.431(3), Ir1–C1 = 1.940(13), 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 Rühren 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): $\nu_{CO} = 2096\text{ s}, 2080\text{ vs}, 2051\text{ vs}, 2036\text{ m}, 2020\text{ s}; (CsBr): \nu_{C=C} = 1621\text{ s}, 1830\text{ vs}, 1802\text{ vs}; ^1H\text{-NMR} (C_6H_6, CF_3COOH \text{ int.}): \delta = 1.28, 1.19, 1.01; ^{19}F\text{-NMR} (C_6H_6, CF_3COOH \text{ int.}): \delta = 19.9, 18.9; Fp = 119^\circ\text{C}.$
- [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 P1, $Z=2$; $a=11.4892(17)$, $b=16.0528(25)$, $c=10.2673(22)$ Å, $\alpha=95.764(17)$, $\beta=101.740(17)$, $\gamma=90.781(12)^\circ$; $V=1843.4\text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber}}=2.41\text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{exp}}=2.40\text{ g cm}^{-3}$; 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].