

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%.

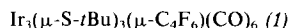
Eingegangen am 30. Juni 1980 [Z 713 b]

- [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^[*]

Die oxidative Addition eines Alkins an Iridium(I) in Zweikernkomplexen ist kürzlich beschrieben worden^[1]. 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^[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.

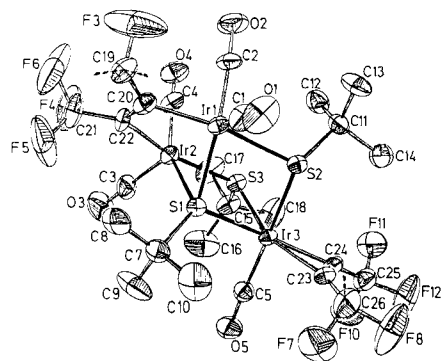


Abb. 1 ORTEP-Zeichnung des Komplexes (2) im Kristall [5]; die Atome F1, F2 und F9 wurden weggelassen. Wichtigste Abstände und Winkel: $Ir1-Ir2=2.707(1)$, $Ir1-Ir3=3.730(1)$, $Ir2-Ir3=3.717(1)$, $Ir1-S1=2.342(2)$, $Ir2-S1=2.339(3)$, $Ir3-S1=2.467(2)$, $Ir3-S2=2.453(2)$, $Ir3-S3=2.431(3)$, $Ir1-C1=1.940(13)$,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

[*] 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 Fluoralkylgruppe 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-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°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): $\nu_{C-C}=1621\text{ s}, 1830\text{ vs.}, 1802\text{ vs.}$; $^1\text{H-NMR}$ (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, $\alpha=95.764(17)^\circ$, $\beta=101.740(17)^\circ$, $\gamma=90.781(12)^\circ$; $V=1843.4\text{ Å}^3$; $\rho_{\text{ber}}=2.41\text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{calc}}=2.40\text{ g cm}^{-3}$; 6657 Reflexe ($MoK\alpha$ -Strahlung), davon 4672 mit $I>3\sigma(I)$. Verfeinerung bis $R=3.49\%$.

Addition von Inaminen an Vinylketene^[**]

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].