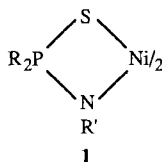


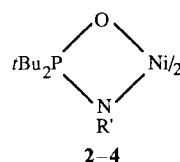
Fehlordnung nicht und lieferte ebenso wie die Verfeinerung in *Ibam* unrealistische C-C-Abstände. Im Prinzip gleiches gilt für Strukturlösungen im monoklinen System. Auch bei  $-80^{\circ}\text{C}$  gesammelte Daten führten zu keiner befriedigenden Strukturlösung, so daß nur der dimere Charakter der Verbindung gesichert ist.

- [10] Läge eine  $\mu$ -Amino-Struktur vor, dann sollte  $\delta^{13}\text{C}$  der den N-Atomen benachbarten C-Atome (C2,6) im Bereich von  $\delta = 58-64$  liegen (S. Weber, Dissertation, Universität München, 1983; H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch. Teil B* 1983, 38, 1460-1465).
- [11] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen 1, Hauptgruppenelemente*, Thieme, Stuttgart, 1981.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **9**:  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Al}$ ,  $M_r = 308.5$ ,  $a = 21.414(8)$ ,  $b = 7.945(2)$ ,  $c = 24.231(5)$  Å,  $\beta = 113.76(2)^{\circ}$ ,  $V = 3773(2)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $\text{C2/c}$ ,  $Z = 8$ , Einkristall:  $0.32 \times 0.2 \times 0.65$  mm<sup>3</sup>,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Siemens-P4-Diffraktometer,  $\omega$ -Scans, Reflexbreite  $1.10^{\circ}$ ,  $2\theta$ -Bereich:  $3.0-50.0^{\circ}$ , Meßgeschwindigkeit:  $2.5-29.3^{\circ}\text{min}^{-1}$ , 3470 gemessene Intensitäten, 2653 als beobachtet eingestuft ( $F > 3\sigma(F)$ ), Strukturlösung mit direkten Methoden.  $R = 0.0473$ ,  $R_w = 0.0722$ , SHELXTL PLUS-PC-Programmsystem, Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop und Brückenwasserstoffatome in Lage und  $U_i$  frei verfeinert, alle übrigen H-Atome in berechneten Lagen mit Reitermodell. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57170, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] A. Almenningsen, G. A. Anderson, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* 1972, 26, 2315-2321.
- [14] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 1988, 43, 1113-1118.
- [15] A. Almenningsen, S. Halvorsen, A. Haaland, *Acta. Chem. Scand.* 1971, 25, 1937-1945.
- [16] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989, 570, 37-51.
- [17] N. Skar, B. Post, *Inorg. Chem.* 1967, 6, 669-671; G. Linti, Dissertation, Universität München, 1990, (Tiefentemperaturmessung).
- [18] G. Linti, Dissertation, Universität München, 1990.
- [19] G. Linti, H. Nöth, P. Rahm, *Z. Naturforsch. B* 1988, 43, 1101-1111.
- [20] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* 1992, 104, 941-942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 854-855.
- [21] Matrix-Apparatur: G. Boxhoorn, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta.* 1978, 29, 243-248.
- [22]  $\delta^{27}\text{Al}$  von **9**, gelöst in Toluol, änderte sich beim Erwärmen von 20 auf  $80^{\circ}\text{C}$  praktisch nicht, d. h. die in der Gasphase beobachtete Monomerisierung ist mit NMR-Methoden nicht nachweisbar. Eine Molmassenbestimmung von **9** in Benzol wurde aus diesem Grunde nicht durchgeführt.
- [23] H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* 1978, 50, 275-280.
- [24] L. Lynds, *Spectrochim. Acta* 1966, 22, 2123-2127; W. J. Lehmann, T. P. Onak, I. S. Shapiro, *J. Chem. Phys.* 1959, 30, 1215-1220; J. Goubeau, E. Bessler, D. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1967, 352, 285-262.

allgemeiner Erfahrung beruhenden Zuordnungskriterien im Falle von **1** als zutreffend erwiesen, versagten sie bei **2**: Dieser Komplex ist im Festzustand paramagnetisch und weist als Pulver eine Absorption im Elektronenspektrum bei  $7300\text{ cm}^{-1}$  auf, enthält jedoch, wie die Kristallstrukturbestimmung ergab, den exakt planaren Chromophor *trans*- $\text{NiN}_2\text{O}_2$  [1].

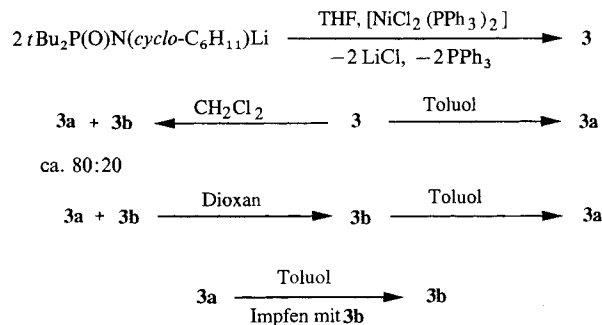


R = Alkyl  
R' = Alkyl, Phenyl



2, R' = *i*Pr  
3, R' = *cyclo*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ; a: olivgrün, b: tintenblau  
4, R' = *t*Bu

Uns gelang es nunmehr, auf die in Schema 1 gezeigte Art, olivgrüne (**3a**) und tintenblaue Kristalle (**3b**) zu isolieren, die aus dem planaren bzw. tetraedrischen Isomer des Titelkomplexes **3** bestehen [2]. **3a** und **3b** scheiden sich aus den klaren Lösungen der Komplexe in den angegebenen Lösungsmitteln innerhalb einiger Tage bei  $4^{\circ}\text{C}$  als gut ausgebildete Kristalle mit charakteristischem Habitus ab. Aus einer Lösung von **3a** erhält man **3b** nach Zusatz einiger Impfkristalle.



Schema 1. Synthese der Isomere **3a** (olivgrün) und **3b** (tintenblau).

## Bis(*P,P*-di-*tert*-butyl-*N*-cyclohexylphosphinsäureamidato-*N,O*)nickel(II): ob planar oder tetraedrisch – beide Isomere sind paramagnetisch

Von Thomas Frömmel, Wilfried Peters,  
Hartmut Wunderlich und Wilhelm Kuchen\*

Professor Dietrich Mootz zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexe mit tetrakoordiniertem  $\text{Ni}^{\text{II}}$  sind meist planar, seltener tetraedrisch. Gelegentlich bildet ein Ligand beide Formen, oder es liegt in Lösung ein Gleichgewicht beider Isomere vor. Dies gilt, wie wir in vorausgegangenen Arbeiten zeigen konnten, auch für die zweizähligen Chelatliganden  $[\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]^-$ , wie sie in den Komplexen des Typs **1** vorliegen [1]. Als sichere Unterscheidungsmerkmale galten bisher Diamagnetismus und das Fehlen von Absorptionsbanden im Elektronenspektrum bei Wellenlängen  $< 10000\text{ cm}^{-1}$  im Fall der planaren und Paramagnetismus ( $\mu_{\text{eff}} \approx 3.0-3.4\mu_{\text{B}}$ ) bei den tetraedrischen Komplexen. Während sich diese auf

**3a** und **3b** verändern sich langsam an Luft. In Benzol liegen sie monomer vor. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal ist, wie bei **2**, stark hochfeldverschoben und liegt sowohl für **3a** als auch für **3b** bei  $\delta = -813$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 290 K). Beide Isomere zeigen identische magnetische Eigenschaften:  $\mu_{\text{eff}} = 3.3\mu_{\text{B}}$  (298 K), Curie-Weiss-Verhalten zwischen 280 und 80 K (Festzustand). In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde das gleiche magnetische Moment bei 293 K ermittelt und Curie-Weiss-Verhalten zwischen 293 und 190 K beobachtet. Dementsprechend verläuft auch die isotrope Verschiebung der NMR-Signale ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) in diesem Temperaturbereich streng linear bezüglich  $T^{-1}$ .

Die an Pulverproben von **3a** und **3b** aufgenommenen Elektronenspektren (Abb. 1 oben) unterscheiden sich nur wenig in der Lage der Absorptionsbanden, wohl aber in deren Intensität. Die Einkristalltransmissionsspektren [3] beider Substanzen entsprechen den Pulverspektren und lassen bei **3b** wegen der im tetraedrischen Komplex fehlenden Zentrosymmetrie eine erheblich höhere Bandenintensität erkennen. Letztere Aussage ist gerechtfertigt, da die Strukturuntersuchung (siehe unten) zeigt, daß Kristalle von **3a** und **3b** fast die gleiche Zahl von Molekülen pro Volumeneinheit enthalten, und da Kristalle annähernd gleicher Dicke zur Aufnahme der Spektren verwendet wurden. Es sei noch er-

[\*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dipl.-Chem. T. Frömmel, Dr. W. Peters, Dr. H. Wunderlich  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf  
Telefax: Int. + 211/311-2287

wähnt, daß das Pulverspektrum von **3a** mit dem des im Festzustand planaren paramagnetischen Komplexes **2** nahezu identisch ist.

Die Lösungsspektren von **3a** und **3b** (Abb. 1 unten) weisen keinen Unterschied auf, gleichgültig ob sie in Toluol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Dioxan aufgenommen werden. Sie ähneln dem Pulverspektrum von **3b**, das wiederum dem der tetraedrischen Thiokomplexe **1** (R = *t*Bu; R' = *i*Pr, *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sup>[1,4]</sup> entspricht, deren Pulver- und Lösungsspektren übereinstimmen<sup>[2]</sup>. Es ist daher anzunehmen, daß der Komplex **3** in Lösung bei Raumtemperatur überwiegend tetraedrisch vorliegt. Analoges gilt für **2**, dessen Lösungsspektrum nahezu deckungsgleich mit dem von **3** ist, d. h. **2** behält den planaren Zustand in Lösung nicht bei.

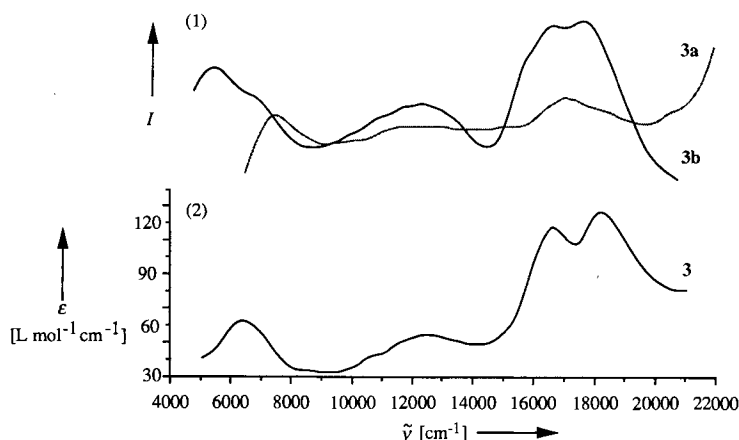


Abb. 1. Elektronenspektren (1) an Pulvern von **3a** und **3b** (in Remission, BaSO<sub>4</sub> als Standard), (2) einer Lösung von **3** in Toluol. *I* = Intensität in willkürlichen Einheiten.

Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 2)<sup>[5]</sup> zeigt, daß das Ni-Atom in **3a** exakt planar von zwei O- und zwei N-Atomen im Abstand von 212.0(1) bzw. 190.0(1) pm umgeben ist. Eine

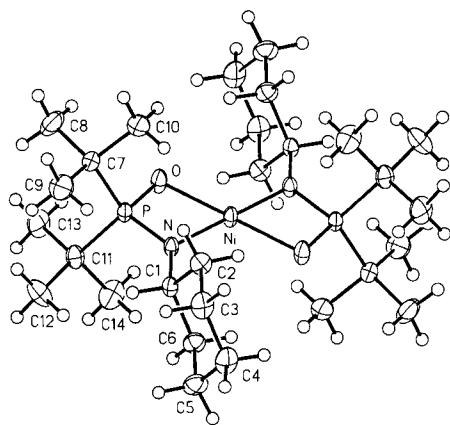


Abb. 2. Molekülstruktur von **3a** mit Auslenkungsparametern für 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Atombezeichnungen [6]. Die Eigensymmetrie des Komplexes ist  $\bar{1}$ -C<sub>1</sub> mit dem Ni-Atom im Symmetriezentrum. Die H-Atome sind mit einem Radius von 15 pm dargestellt.

höhere Koordination des Ni-Atoms durch symmetrieäquivalente Moleküle kann wegen zu großer Abstände (nächstes H-Atom 476, nächstes C-Atom 548 pm entfernt) ausgeschlossen werden. Der Bindungswinkel O-Ni-N beträgt 74.3(1)°, alle übrigen Winkel am Ni-Atom ergeben sich aus der Zentrosymmetrie. Der Vierring Ni-O-P-N ist innerhalb von 1.6 pm planar.

Dagegen ist die Koordination des Ni-Atoms in **3b** verzerrt tetraedrisch (Abb. 3)<sup>[5]</sup>, die wichtigsten Bindungswinkel betragen O-Ni-N 74.5(1), O-Ni-N' 126.4(1), O-Ni-O' 122.3(1) und N-Ni-N' 140.6(1)°. Die beiden Ebenen durch die Atome Ni, O, N und Ni, O', N' bilden einen Winkel von 86.2°. Hervorzuheben ist, daß die Bindungslängen Ni-O mit 205.9(2) und Ni-N mit 194.5(2) pm signifikant von denen der planaren Komplexe **2** und **3a** abweichen. Um die Homogenität des untersuchten Kristallmaterials aufzuzeigen, wurde von **3a** ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen. Dieses stimmte mit dem aus der Einkristallstrukturanalyse berechneten Beugungsdiagramm vortrefflich überein, wies aber große Diskrepanzen zu dem für **3b** berechneten auf<sup>[7,8]</sup>.

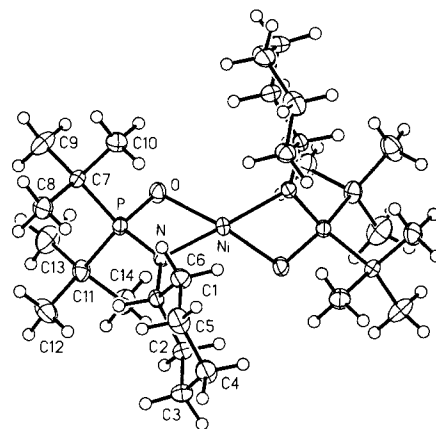


Abb. 3. Molekülstruktur von **3b**. Die Eigensymmetrie des Komplexes ist 2-C<sub>2</sub>. Weitere Angaben wie bei Abb. 2.

Einmal mehr zeigt sich hier die Einzigartigkeit der Liganden [*t*Bu<sub>2</sub>P(O)NR]<sup>-</sup> (R' = *i*Pr, *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>): Ein offenbar günstiges Zusammenwirken von elektronischen und sterischen Faktoren ermöglicht in ihrem Fall die Entstehung planarer High-spin-Komplexe des Ni<sup>II</sup>. Dies ist erstaunlich, da bei den thioanalogen Komplexen **1** mit wachsender Raumerfüllung von R' die tetraedrische Koordination bevorzugt wird<sup>[4]</sup>. Wie groß der Einfluß von R' auf die Komplexeigenschaften ist, geht aus folgenden ersten Befunden hervor: Der Komplex **4** (R' = *t*Bu) ist dem Elektronenspektrum einer Pulverprobe zufolge planar. Seine  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte variieren von 1.7 (280 K) bis 0.6  $\mu_{\text{B}}$  (80 K) (Festzustand) und legen einen Spin-crossover zwischen Singulett- und Triplettzustand nahe.

### Experimentelles

Magnetische Messungen erfolgten nach Faraday (Festsubstanz) und nach Evans (Lösung). <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie: Bruker AM 200 (81.026 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

*P,P*-di-*tert*-butyl-*N*-cyclohexylphosphinsäureamid: Zu 160 mmol *t*Bu<sub>2</sub>PNH (*cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) [9] in 100 mL Toluol tropft man unter kräftigem Rühren langsam ca. 18 g 30proz. wäßriges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nach Abklingen der exothermen Reaktion trennt man die organische Phase ab und verdampft langsam das Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Hierbei scheidet sich das Amid allmählich in farblosen Nadeln ab. Ausbeute ca. 65%. Korrekte Elementaranalyse, *Fp* = 175 °C,  $\delta(^{31}\text{P})$  = 54 (Toluol).

**3** wurde unter Inertbedingungen hergestellt und gehandhabt. Zu 19 mmol *t*Bu<sub>2</sub>P(O)NH(*cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) in 25 mL THF gibt man 19 mmol *n*-Butyllithium in Hexan und erwärmt kurz zum Sieden. Die erkaltete Lösung gibt man zu 9.63 mmol [NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und beläßt die entstandene Lösung unter Rühren 2 h bei Raumtemperatur. Anschließend verdampft man die Lösungsmittel im Vakuum.

Zur Isolierung von **3a** wird die nach Aufnahme des Rückstands in 5 mL Toluol und Zentrifugation erhaltene klare Lösung bei 4 °C belassen; dabei scheiden sich allmählich olivgrüne Kristalle von **3a** ab. Ausbeute > 40%. Korrekte Elementaranalyse, *Fp* = 206 °C (Zers.), Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 550 (0.079 m), 589 (0.085 m).

Zur Isolierung von **3b** wird der Abdampfückstand in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und die Lösung zentrifugiert. Aus dem Überstand scheiden sich **3a** und **3b** als Gemisch olivgrüner und blauer Kristalle ab, das man unter gelindem Erwärmen in möglichst wenig Dioxan löst. Beim Stehenlassen erhält man hauptsächlich blaue Kristalle von **3b**. Gegebenfalls wiederholt man letzteren Vorgang, bis das Kristallmaterial homogen ist. Ausbeute > 40 %. Korrekte Elementaranalyse,  $\text{Fp} = 193^\circ\text{C}$  (Zer.).

Alternativ kann man eine gesättigte Lösung von **3a** in Toluol mit wenigen Impfkristallen von **3b** versetzen. Es scheiden sich dann bei  $4^\circ\text{C}$  im Verlauf mehrerer Tage allmählich tintenblaue Kristalle von **3b** ab.

Eingegangen am 28. Januar 1993 [Z 5837]

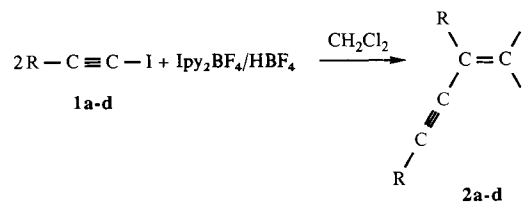
- [1] T. Frömmel, W. Peters, H. Wunderlich, W. Kuchen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 632–633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 612–613, zit. Lit.  
 [2] Teil der geplanten Dissertation von Dipl.-Chem. T. Frömmel, Universität Düsseldorf.  
 [3] Die Einkristalltransmissionsaufnahmen wurden freundlicherweise von Frau Dipl.-Chem. U. Rosellen und Herrn Dipl.-Chem. H. Mink am Institut für Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf (Direktor Prof. Dr. H.-H. Schmidtke) aufgenommen. Allen genannten Personen gilt unser Dank.  
 [4] A. Deeg, W. Kuchen, D. Langsch, D. Mootz, W. Peters, H. Wunderlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 119–132.  
 [5] **3a**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{Ni}$  ( $M_r = 575.4$ ), Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 821.8(2)$ ,  $b = 1006.4(2)$ ,  $c = 1060.5(2)$  pm,  $\alpha = 78.51(2)$ ,  $\beta = 76.33(2)$ ,  $\gamma = 79.04(2)^\circ$ ,  $V = 0.8257(1)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.16$  mg mm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.71$  mm<sup>-1</sup>. Kristallgröße  $0.3 \times 0.35 \times 0.4$  mm<sup>3</sup>, Syntex-Siemens-Diffraktometer  $\text{P}_2/\text{P}_3$ . 3815 symmetrieunabhängige Reflexe ( $4 < 2\theta < 55^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 71.073$  pm, Graphitmonochromator,  $\omega$ :  $2\theta$ -Scan, 3028 beobachtete Reflexe mit  $F > 4\sigma_F$ ). Lösung und Verfeinerung [6].  $w^{-1} = \sigma_F^2 + 0.0004F^2$ , 160 Parameter,  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.045$  [8]. – **3b**: Raumgruppe  $Pccn$ ,  $a = 1313.9(2)$ ,  $b = 1522.5(2)$ ,  $c = 1600.9(2)$  pm,  $V = 3.2026(6)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.19$  mg mm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.73$  mm<sup>-1</sup>. Kristallgröße  $0.4 \times 0.5 \times 0.7$  mm<sup>3</sup>. 3660 Reflexe, davon 2164 beobachtet, sonstige Angaben wie bei **3a**. 159 Parameter,  $R = 0.033$ ,  $R_w = 0.039$  [8].  
 [6] SHELXTL PLUS Release 4.21/V, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc.  
 [7] Guinier-Pulverdiffraktometer G 600 der Fa. Huber, W-8219 Rinsting.  
 [8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 976, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [9] W. Kuchen, D. Langsch, W. Peters, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1990**, *54*, 55–61.

## Auch 1-Iodalkine können dimerisiert werden: eine neue Kopf-Schwanz-Verknüpfung\*\*

Von José Barluenga\*, José M. González, Isidro Llorente und Pedro J. Campos

Die Oligomerisierung von Alkinen mit Hilfe von Übergangsmetallen ist umfassend untersucht worden<sup>[1]</sup>. Obwohl die lineare Dimerisierung eine reizvolle Alternative ist, sind nur wenige Beispiele bekannt<sup>[1, 2]</sup>. Für diese Reaktion wird ein Alkin mit endständiger Dreifachbindung benötigt, und es bilden sich üblicherweise Dimerengemische. Das gegenwärtige Interesse an selektiven Dimerisierungen von Alkinen mit terminaler Dreifachbindung<sup>[3]</sup> veranlaßte uns, die leicht zugänglichen 1-Iodalkine<sup>[4]</sup> als Ausgangsverbindungen ein-

zusetzen; die Fähigkeit von  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4$  ( $\text{py} = \text{Pyridin}$ )<sup>[5]</sup>, C-C-Verknüpfungen zu vermitteln<sup>[6]</sup>, sollte dabei genutzt werden. Bei der Reaktion des eingesetzten Alkins mit  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4/\text{HBF}_4$ <sup>[7]</sup> in Dichlormethan findet eine bisher nicht beschriebene Kupplung des Iodalkins statt, bei der die entsprechenden Kopf-Schwanz-Dimere gebildet werden (Schema 1).



Schema 1. Lineare Dimerisierung von 1-Iodalkinen mit  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4/\text{HBF}_4$  als Katalysator. **1**, **2**: **a**,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ; **b**,  $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ; **c**,  $\text{R} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; **d**,  $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ .

$\text{Ipy}_2\text{BF}_4$  und  $\text{HBF}_4$  wurden bei diesen Reaktionen zur Bildung von C-C-Bindungen stets im Molverhältnis 1:2 eingesetzt, und Aryl-substituierte 1-Iodalkine lieferten bislang die besten Ergebnisse. Aryliodalkine **1** reagieren nämlich quantitativ zu 1,3-Diaryl-4,4-diiodbutenen, und zwar zu den Kopf-Schwanz-Dimeren **2a–d**. In der Regel werden die Alkine **1** zu einer Lösung von einem Äquivalent  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4$  und zwei Äquivalenten  $\text{HBF}_4$  in Dichlormethan gegeben (Schema 1) und die Reagentien bei tiefer Temperatur ( $-80^\circ\text{C}$ ) durchmischt. Die Reaktionsmischung läßt man ca. 15 h stehen und allmählich auf Raumtemperatur erwärmen. Die erforderlichen experimentellen Bedingungen hängen vom aromatischen Substituenten ab. So ist die Bildung von **2c** beispielsweise erst nach 35 Stunden beendet, die von **2d** dagegen in nur drei Minuten. Übliche Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte liefern reine Proben der Dimere **2**, die alle spektroskopisch und durch korrekte Elementaranalysen charakterisiert wurden (Tabelle 1).

Vom mechanistischen Gesichtspunkt sollte bei der Dimerbildung wieder eine äquivalente Menge „ $\text{I}^+$ “ freigesetzt werden. In guter Übereinstimmung mit dieser Annahme konnten wir, bei Verwendung des gängigen Molverhältnisses Iodalkin/ $\text{Ipy}_2\text{BF}_4$  von 3:1 und nach der Hydrolyse, im Roh-

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Dimere **2**. Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden bei 300 MHz bzw. 75 MHz aufgenommen.

<b>2a</b> : Öl; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.5\text{--}7.2$ (m); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 29.1$ ( $\text{Cl}_2$ ), 91.9, 97.6, 122.1, 127.9, 128.1, 128.2, 128.7, 131.2, 140.8, 141.6; IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2198$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); MS (70 eV): $m/z$ 456 ( $M^\oplus$ , 35%), 202 ( $M^\oplus - \text{I}_2$ , 100).
<b>2b</b> : Fp = $85^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.38$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2H), 7.32 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H), 7.20 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H), 7.12 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H), 2.38 (s, 3H, Me), 2.32 (s, 3H, Me); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 21.3$ , 21.6, 27.2 ( $\text{Cl}_2$ ), 91.5, 98.0, 119.4, 128.1, 129.1, 129.1, 131.3, 138.3, 138.4, 139.1, 142.1; IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2197$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); MS (70 eV): $m/z$ 484 ( $M^\oplus$ , 100%), 230 ( $M^\oplus - \text{I}_2$ , 76).
<b>2c</b> : Fp = $118^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.23\text{--}7.45$ (m); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 29.2$ ( $\text{Cl}_2$ ), 92.4, 96.7, 120.7, 128.7, 128.7, 129.5, 132.6, 134.5, 135.1, 139.3, 140.6; IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2201$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); MS (70 eV): $m/z$ 528 ( $M^\oplus + 4$ , 4), 526 ( $M^\oplus + 2$ , 24), 524 ( $M^\oplus$ , 36%), 270 ( $M^\oplus - \text{I}_2$ , 100).
<b>2d</b> : Fp = $131^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.43$ (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H), 7.37 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H), 6.91 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H), 6.84 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H), 3.85 (s, 3H, OMe), 3.81 (s, 3H, OMe); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 26.2$ ( $\text{Cl}_2$ ), 55.2, 55.2, 91.1, 97.9, 113.6, 114.0, 114.6, 129.6, 133.0, 133.6, 141.8, 159.5, 160.1; IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2193$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); MS (70 eV): $m/z$ 516 ( $M^\oplus$ , 74%), 262 ( $M^\oplus - \text{I}_2$ , 100).
<b>2e</b> : Öl; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 6.25$ (m, 1H), 5.70 (m, 1H), 2.3–2.0 (m, 8H), 1.8–1.5 (m, 8H); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 21.3$ , 21.6, 22.1, 22.5, 25.1, 25.8, 25.9 ( $\text{Cl}_2$ ), 26.7, 28.6, 88.0, 99.0, 120.6, 128.9, 136.3, 139.6, 144.7; IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3026$ , 2181 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); MS (70 eV): $m/z$ 464 ( $M^\oplus$ , 9%), 210 ( $M^\oplus - \text{I}_2$ , 100).

[\*] Prof. Dr. J. Barluenga, Dr. J. M. González, I. Llorente  
 Departamento de Química Organometálica  
 Universidad de Oviedo  
 E-33071 Oviedo (Spanien)  
 Prof. Dr. P. J. Campos  
 Departamento de Química  
 Universidad de La Rioja  
 E-26071 Logroño (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom DGICYT (Grant PB89-0538) gefördert. Wir danken Prof. Pablo Bernad für seine Hilfe bei der Aufnahme der Massenspektren und dem spanischen Ministerio de Educación y Ciencia für ein Promotionsstipendium für I. L.