

Zur Isolierung von **3b** wird der Abdampfrückstand 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**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{Ni}$  ( $M_r = 575.4$ ), Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $a = 821.8(2)$ ,  $b = 1006.4(2)$ ,  $c = 1060.5(2)$  pm,  $\alpha = 78.51(2)$ ,  $\beta = 76.33(2)$ ,  $\gamma = 79.04(2)^\circ$ ,  $V = 0.8257(1)$  nm $^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.16$  mg mm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.71$  mm $^{-1}$ . Kristallgröße  $0.3 \times 0.35 \times 0.4$  mm $^3$ , Syntex-Siemens-Diffraktometer  $\text{P}_2_1/\text{P}3$ , 3815 symmetriuneutrale 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  $\text{P}ccn$ ,  $a = 1313.9(2)$ ,  $b = 1522.5(2)$ ,  $c = 1600.9(2)$  pm,  $V = 3.2026(6)$  nm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.19$  mg mm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.73$  mm $^{-1}$ . Kristallgröße  $0.4 \times 0.5 \times 0.7$  mm $^3$ , 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-56976, 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

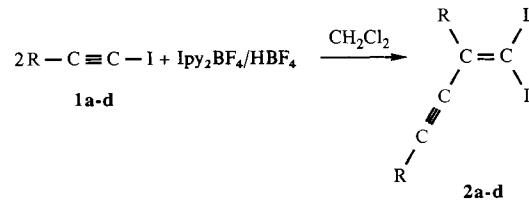
Die Oligomerisierung von Alkinen mit Hilfe von Übergangsmetallen ist umfassend untersucht worden<sup>[1]</sup>. Obwohl die lineare Dimerisierung eine reizvolle Alternative ist, sind nur wenige Beispiele bekannt<sup>[1, 2]</sup>. Für diese Reaktion wird ein Alkin mit endständiger Dreifachbindung benötigt, 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-

[\*] 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.

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-diodbuteninen, 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.

**2a**: Öl;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.5$ –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, 128.2, 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).

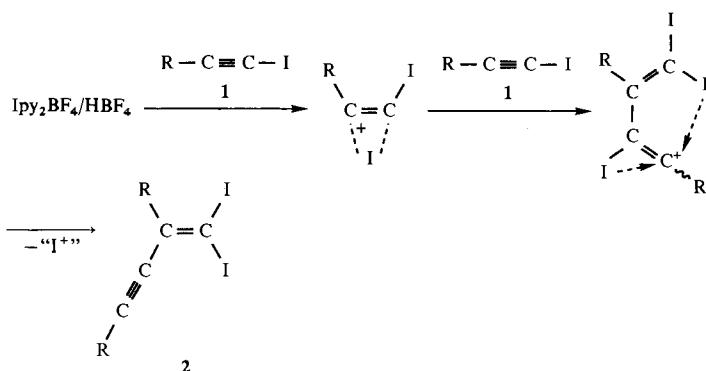
**2b**: Fp = 85°C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.38$  (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H), 7.32 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H), 7.20 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2H), 7.12 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 2H), 2.38 (s, 3H, Me), 2.32 (s, 3H, Me);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.3$ , 21.6, 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).

**2c**: Fp = 118°C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.23$ –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).

**2d**: Fp = 131°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).

**2e**: 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).

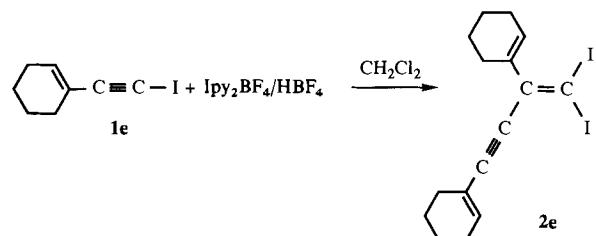
produkt das Dimer und iodierte Ketone<sup>[8]</sup> nachweisen. Letztere entstehen durch den nucleophilen Angriff von Wasser auf das in Frage kommende, intermediäre Iodonium-Ion<sup>[5a]</sup>. Wird das Alkin in geeignetem Überschuß eingesetzt, ist die Kopf-Schwanz-Dimerisierung von 1-Iodalkinen mit  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4$  als katalytischer Prozeß denkbar (Schema 2).



Schema 2. Postulierter Mechanismus zur katalytischen Dimerisierung von 1-Iodalkinen. Das freigesetzte „ $\text{I}^+$ “ kann wieder in den katalytischen Prozeß eingreifen.

Die Bedingungen, bei denen 1-Iodalkine in Gegenwart katalytischer Mengen an  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4$  dimerisieren, konnten bestimmt werden. Die Konzentration des Iodierungsreagens ist dabei eine entscheidende Größe.  $5 \times 10^{-2}$  M-Lösungen von  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4$  in Dichlormethan sind für die katalytische Dimerisierung von **1a** und **1b** geeignet. Setzt man das Iodalkin und  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4$  im Molverhältnis 11:1 ein, wurden **2a** bzw. **2b** in 71% bzw. 81% Ausbeute erhalten (isolierte Ausbeute der Reinprodukte bezogen auf **1a** bzw. **1b**). Die Reaktionszeit beträgt fünf Tage für **2a** sowie drei Tage für **2b**. Beim reaktionsfähigeren Iodalkin **1d** benötigt man nur eine Katalysatorkonzentration von  $1 \times 10^{-2}$  M; hier beträgt die Reaktionszeit eine Stunde, wenn man die Temperatur von  $-80^\circ\text{C}$  auf  $-60^\circ\text{C}$  erhöht. Unter diesen Bedingungen wird **2d** in 77% Ausbeute erhalten. Um die Leistungsfähigkeit dieser Dimerisierung zu ermitteln, haben wir die Umsetzung auch in Gegenwart eines größeren Überschusses an Iodalkin untersucht. So bildet sich nahezu quantitativ **2d** aus **1d**, wenn man 50 mmol **1d** mit 1 mmol  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4$  (2% bezogen auf das Alkin) und 2 mmol der Säure fünf Stunden unter den zuvor beschriebenen Bedingungen zur Reaktion bringt.

Diese neue Reaktion zur Bildung von C-C-Bindungen sollte auf andere Iodalkine übertragbar sein. So dimerisiert auch 1-(1-Cyclohexenyl)-2-iodethin **1e** in Gegenwart von  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4/\text{HBF}_4$  in Dichlormethan (Schema 3). Nach 24 Stunden bei  $-50^\circ\text{C}$  und einem Iodalkin/ $\text{Ipy}_2\text{BF}_4$ -Molverhältnis von 3:1 sowie einer  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4$ -Konzentration von  $2 \times 10^{-2}$  M wird reines **2e** in 32% Ausbeute isoliert. Diese Umsetzung mit einem Iodalkenin als leistungsfähigem Reaktionspartner legt nahe, daß auch andere Substrate analog reagieren. Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen



Schema 3. Synthese eines kreuzkonjugierten Di(enyl)enins durch Kopf-Schwanz-Verknüpfung von Iodeninen.

sowie zur Bestimmung und Erweiterung der Substratpalette werden gegenwärtig durchgeführt.

Wir haben also eine neue und zudem katalytische Dimerisierung von 1-Iodalkinen gefunden, die auf dem elektrophilen Charakter von Iod in  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4/\text{HBF}_4$ -Lösungen beruht. Die Reaktion liefert Kopf-Schwanz-Dimere, wobei keine anderen Oligomere in nennenswerten Mengen gebildet werden. Die Endprodukte sind reizvoll funktionalisiert und können mit Produkten aus Übergangsmetall-katalysierten Kupplungen von Alkinen gut konkurrieren<sup>[9]</sup>.

Ein eingegangen am 21. Dezember 1992 [Z 5766]

- [1] M. J. Winter in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 3 (Hrsg.: F. R. Hartley, S. Patai), Wiley, New York, 1985, S. 259.
- [2] P. A. Chaloner, *Handbook of Coordination Catalysis in Organic Chemistry*, Butterworths, London, 1986, S. 812.
- [3] Siehe beispielsweise: a) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203–219; b) B. M. Trost, C. Chan, G. Ruhter, *ibid.* **1987**, *109*, 3486–3487; c) W. T. Böse, A. S. Goldman, *Organometallics* **1991**, *10*, 782–786; d) H. J. Heeres, J. H. Teuben, *ibid.* **1991**, *10*, 1980–1986; e) A. D. Horton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 185–187.
- [4] a) J. Barluenga, J. M. González, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, G. Asensio, *Synthesis* **1987**, 661–662; b) A. Ricci, M. Taddei, P. Dembech, A. Guerrini, G. Seconi, *ibid.* **1989**, 461–463.
- [5] a) Zur Reaktivität von  $\text{Ipy}_2\text{BF}_4$  gegenüber Alkinen in Gegenwart von Nucleophilen: J. Barluenga, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3104–3106. b) Neuere Veröffentlichung: J. Barluenga, J. M. González, M. A. García-Martin, P. J. Campos, G. Asensio, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1016–1017.
- [6] J. Barluenga, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1604–1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1546–1547.
- [7]  $\text{HBF}_4$  wurde in Form einer 54proz. Lösung in Ether eingesetzt, die kommerziell von Merck erhältlich ist. Die Säure protoniert beide Pyridinringe, so daß „elektrophiles Iod“ in der Lösung freigesetzt und der nucleophile Einbau von Pyridin in das Substrat vermieden wird.
- [8] Gemische der Ketone  $\text{ArCOCH}_2\text{I}$  und  $\text{ArCOCH}_2\text{I}$  ( $\text{Ar} = \text{Aryl}$ ) werden erhalten. Je später die Analyse durchgeführt wird, desto höher ist der Anteil an Monoiodketon. Neben anderen spektroskopischen Daten weisen  $\alpha,\alpha$ -Diiod- und  $\alpha$ -Iodketone charakteristische Besonderheiten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf. Monoiodderivate ( $\text{CH}_2\text{I}$ ) zeigen ein Singulett bei  $\delta \approx 4.3$ , die entsprechenden Diiodderivate ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) eines bei  $\delta = 6.5$ .
- [9] Bezuglich der Funktionalität der Endprodukte verdienen zwei Synthesen-Apexe besondere Beachtung. Zum einen die mögliche Anwendbarkeit in der Synthese von Radialenen, vgl.: H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953–977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931–954. Zum anderen die Nützlichkeit in der Synthese ungesättigter Verbindungen mit hohem Kohlenstoff- und niedrigem Wasserstoffanteil; vgl. z.B.: F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *ibid.* **1992**, *104*, 1270–1273 bzw. **1992**, *31*, 1240–1242.

## Durch Selbstassoziation zu einer neuen Klasse vierkerniger Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe\*\*

Von Raymond Ziessel\* und Marie-Thérèse Youinou\*

Die spontane und selektive Bildung selbstassozierter Systeme ist eines der wichtigsten Ziele der supramolekularen Chemie<sup>[1, 2]</sup>. Besonderes Interesse galt in den letzten Jahren doppel- und tripelhelicalen Strukturen aus zwei bzw. drei Ligandenketten, die um Metall-Ionen gewunden sind, die

[\*] Dr. R. Ziessel  
Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg  
IPCMS, UMR n° 46  
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)  
Dr. M.-T. Youinou  
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse URA au CNRS n° 424, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur 4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich).

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert.