

- [28] H. Wendt, *Chem. Ing. Tech.* 45 (1973) 1303.
[29] M. Katz, Oe. Saygin, H. Wendt, *Electrochim. Acta* 19 (1974) 193.
[30] C. Amatore, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 123 (1981) 189.
[31] C. Amatore, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 123 (1981) 203.
[32] C. Amatore, F. M'Halla, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 123 (1981) 219.
[33] C. Amatore, J. Pinson, J. M. Savéant, A. Thiebault, *J. Electroanal. Chem.* 123 (1981) 231.
[34] M. C. Caserio, D. L. Glusker, I. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1953) 336.
[35] A. N. Nesmejanow, L. G. Makarova, T. M. Tolstaya, *Tetrahedron* 1 (1957) 145.
[36] H. J. Lucas, E. R. Kennedy, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6077.
[37] R. La Rochelle, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6077.
[38] V. D. Parker in [22], S. 551ff.
[39] C. Courtot, P. Chiffert, *C. R. Acad. Sci.* 194 (1932) 986.
[40] L. G. Makarova, A. N. Nesmejanow, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim.* 1945, 617; *Chem. Abstr.* 40 (1946) 4686.
[41] F. Magno, G. Bontempelli, *J. Electroanal. Chem.* 36 (1972) 389.
[42] H. Hoffelner, S. Yorgiyadi, H. Wendt, *J. Electroanal. Chem.* 66 (1975) 138.
[43] H. Hoffelner, H. Wendt, noch unveröffentlicht.
[44] H. Hoffelner, H. Wendt: *ISE 29th Meeting*, Budapest 1978, Extended Abstr. S. 710.
[45] A. Storck, P. M. Robertson, N. Ibl, *Electrochim. Acta* 24 (1978) 373.
[46] T. Inoue, K. Koyama, T. Matsuoka, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40 (1967) 162.
[47] H. Schäfer, A. Alazrak, *Angew. Chem.* 80 (1968) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 474.
[48] I. K. Kochi: *Free Radicals*, Wiley, New York 1973, Vol. 1.
[49] a) K. U. Ingold in [48], S. 37ff.; b) I. K. Kochi in [48], S. 591ff.
[50] L. Horner in [22], S. 895ff.
[51] L. Horner, W. Birch, *Chem. Ber.* 111 (1978) 574.
[52] R. N. Gourley, J. Grimshaw, P. G. Millar, *J. Chem. Soc. C* 1970, 2318.
[53] M. Jubault, R. Raoult, D. Peltier, *Electrochim. Acta* 19 (1974) 865.
[54] J. Kopilov, E. Kariv, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3450.
[55] K. Köster, P. Riemenschneider, H. Wendt, *29th ISE Meeting*, Budapest 1978, Extended Abstr. S. 766.
[56] H.-M. Koepf, H. Wendt, H. Strehlow, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 64 (1960) 482.
[57] K. Köster, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1981.
[58] H. Wendt, W. Schreiter, eigene Messungen.
[59] M. Jubault, R. Bennes, M. Privat, P. Vanet, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1079.
[60] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 65 (1975) 815.
[61] H. Schäfer, H. Steckhan, *Angew. Chem.* 81 (1969) 532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 518.
[62] R. Engels, H. J. Schäfer, E. Steckhan, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1977, 204.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Einfacher, sehr variabler Zugang zu (1,3-Diinyl)aminen**

Von Gerhard Himbert* und Michael Feustel

(1,3-Diinyl)amine sind bisher praktisch nur durch base-katalysierte Isomerisierung von (2,4-Pentadiinyl)aminen und durch Brom/Amin-Austausch an 1-Brom-1,3-alkadi-

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Himbert, M. Feustel
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[***] Anmerkung bei der Neufassung: Inzwischen sind – unabhängig von uns – auf dem gleichen, hier vorgestellten Weg acylierte Diinamine („Push-Pull-Diacetylene“) analog 4i synthetisiert worden: U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* 35 (1981) 336.

inen synthetisiert worden^[2,4]. Beide Verfahren haben relativ geringe Anwendungsbreiten und erfordern für jedes (1,3-Diinyl)amin eine vielstufige Synthese.

Wir fanden nun einen Zugang zum (1,3-Diinyl)amin-System, der im vorletzten Schritt eine große Variation des Aminrestes (siehe 1→2) und im letzten Schritt die Einführung einer großen Auswahl von Elektrophilen und elektrophilen π-Systemen in die 4-Position des Diinamins (siehe 2→[3]→4) ermöglicht: Die von Roedig und Fouré^[7] beschriebene Synthese der Trichlorvinyl-inamine (z. B. 2a) über das leicht herstellbare Perchlorbutenin 1 haben wir durch Anwendung der entsprechenden Lithiumamide auch auf Verbindungen mit Arylaminogruppen (siehe 2b und 2c) erweitert (Tabelle 1).

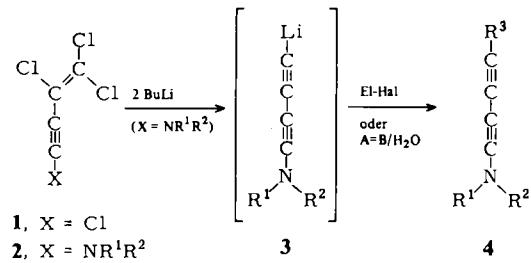


Tabelle 1 (Auszug). Beispiele für die hergestellten Verbindungen 4. El=Elektrophil; A=B>C=O; RNC=O.

2, 3	R¹	R²	Reagens	4	R³	Ausb. [%]
a	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		ClSiMe ₃	a	SiMe ₃	43
a	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		ClSnMe ₃	b	SnMe ₃	20
b	Me	Ph	H ₂ O	c	H	54
b	Me	Ph	Mel/HMPT [a]	d	Me	56
b	Me	Ph	Ph ₂ C=O/H ₂ O	e	C(OH)Ph ₂	70
b	Me	Ph	BrGePh ₃	f	GePh ₃	61
b	Me	Ph	ClSiMe ₃	g	SnMe ₃	39
b	Me	Ph	ClPPh ₂	h	PPh ₂	50
b	Me	Ph	CICO ₂ Me [***]	i	CO ₂ Me	40
c	Ph	Ph	tBuNCO/H ₂ O	k	C(O)NR ₂ BU	50

[a] Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Die so erhaltenen (3-Buten-1-inyl)amine **2** werden mit Butyllithium (Molverhältnis 1:2) glatt in die Lithiumverbindungen **3** umgewandelt. Diese werden nicht isoliert, sondern durch Reaktionen charakterisiert; sie lassen sich zu **4** protonieren, alkylieren, hydroxyalkylieren, acylieren^[***], carbamoylieren und mit Elementhalogeniden zu heterosubstituierten Diinaminen umsetzen. Tabelle 1 enthält Beispiele.

Die Diinamine **4a-k** sind thermisch stabile und lagerfähige, meist kristalline Verbindungen. Die Konstitution der mit einer Ausnahme (**4d**)^[2] neuen Diinamine **4** ist durch Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten gesichert: Charakteristisch sind sehr intensive IR-Absorptions im Bereich 2188–2228 cm⁻¹ (oft begleitet von Banden mittlerer bis schwacher Intensität bei 2065–2153 cm⁻¹), das Molekülion in den Massenspektren und die Signale der vier acetylenischen C-Atome in den exemplarisch aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektren von **4c** und **4i**. Die Reaktivität von (1,3-Diinyl)aminen ist mit Ausnahme einiger Hydrolysen^[4] unbekannt; die von uns bisher untersuchten Additionen und Cycloadditionen elektrophiler Moleküle scheinen bevorzugt an der CC-Dreifachbindung abzulaufen, die der Aminogruppe benachbart ist. Dagegen liefert das stannylierte Diinamin **4g** mit Chlordiphenylarsan unter Austausch der Stannygruppe das neue Diinamin **4j** ($R^3 = \text{AsPh}_2$).

Eingegangen am 2. September 1981,
in veränderter Fassung am 1. Februar 1982 [Z 35]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 722–729

- [2] J. L. Dumont, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 1197.
[4] B. P. Gusev, L. A. Tsurozen, V. F. Kucherov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1972, 1098.
[7] A. Roedig, M. Fouré, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2159.

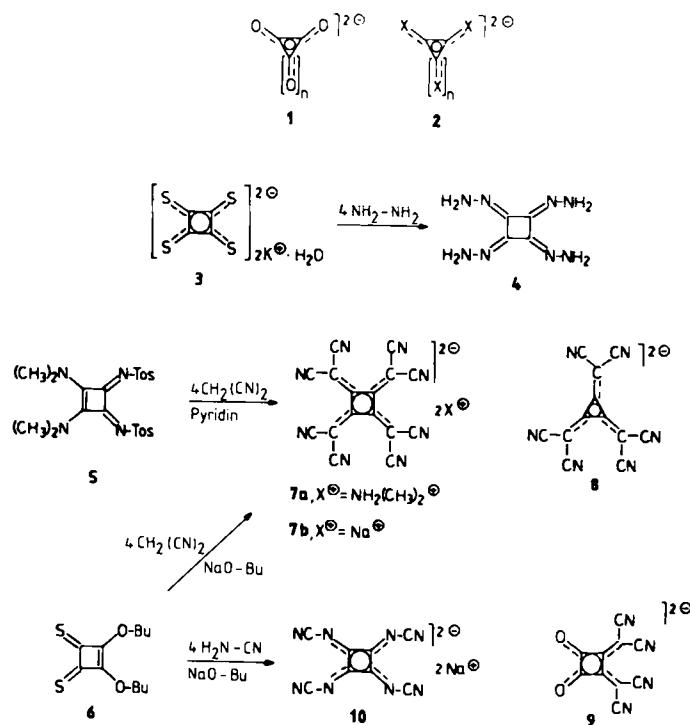
Neue Pseudooxokohlenstoff-Dianionen der C₄-Reihe**

Von Gunther Seitz*, Rudianto Sutrisno, Bernd Gerecht, Guido Offermann, Roland Schmidt und Werner Massa

Der Austausch der Sauerstoffatome in Oxokohlenstoff-Dianionen **1** durch Substituenten X=S, NR oder C(CN)₂ führt zu Pseudooxokohlenstoff-Dianionen **2** mit ähnlich delokalisierten π-Elektronensystemen^[1]. Wir fanden jetzt, daß in Analogie zur Hydrazinolyse des Thioxokohlenstoff-Dianions **3** der C₄-Reihe zum Tetraaza[4]radialen **4**^[3] auch die hochreaktiven Quadratsäure-Derivate **5** und **6** mit C- oder N-Nucleophilen einen vollständigen Substituentenaustausch in nur einem Schritt ermöglichen. Dabei entstehen mit Malonsäuredinitril und einer Base neue Pseudooxokohlenstoff-Dianionen der C₄-Reihe wie **7a** und **7b** und mit Cyanamid das erste isolierbare, luftstabile Salz des Iminokohlenstoff-Dianions^[9a,b] **10** in sehr guten Ausbeuten.

Die spektroskopischen Daten bestätigen die hohe Symmetrie dieser neuen aromatischen Dianionen: **7a**: ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 149.6 (Vierring-C), 117.6 (CN), 39.7 (C—CN), 34.4 (NCH₃); IR (KBr): 2200 (CN), 1440

cm⁻¹ (Vierring); UV (H₂O): λ_{max} = 484 nm (lg ε = 4.69). – **10**: ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 173.2 (Vierring-C), 117.5 (CN); IR (KBr): 2178 (CN), 1510 cm⁻¹; UV (H₂O): λ_{max} = 376 nm (lg ε = 4.6). – Eine hohe Ladungsdichte an



den exocyclischen Methylenkohlenstoffatomen von **7a** wird durch deren ¹³C-NMR-Verschiebung evident, vergleichbar mit der des Dianions **9**^[7] bei δ = 38.0; der extreme Wert von δ = 24.8 für das nächstniedere Homologe von **7**, das Pseudooxokohlenstoff-Dianion **8**^[8], wird verständlicherweise nicht erreicht.

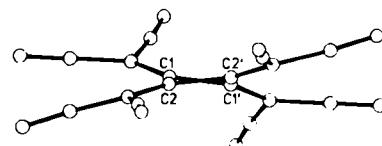


Fig. 1. b) ORTEP-Zeichnung des Dianions von **7a** im Kristall; Blick längs der zweizähligen Achse.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **7a** zeigt, daß die Punktgruppe des Dianions nur C₂ ist; die zweizählige Achse liegt in der Molekülebene. Das Dianion ist so stark verdrillt, daß selbst der Vierring nicht mehr planar ist (Fig. 1b). Insgesamt führt die sterische Hinderung also nicht zu einer Propeller-ähnlichen Anordnung der Substituenten, sondern eher zu einer tetraedrischen Verzerrung. Aus den Bindungslängen der endocyclischen [145.3(5) pm] und semicyclischen CC-Bindungen [138.7(9) pm] läßt sich ein für Pseudooxokohlenstoff-Dianionen typischer π-Bindungscharakter ableiten, vergleichbar mit dem im Quadratrat oder Tetrathioquadrat^[1].

Eingegangen am 9. Juni 1981,
in veränderter Form am 8. Februar 1982 [Z 36a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 582–589

[1] Zusammenfassungen: G. Seitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 804; R. West: *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980.
[3] G. Seitz, R. Matusch, K. Mann, *Chem.-Ztg.* 101 (1977) 557.

[*] Prof. Dr. G. Seitz, Dr. R. Sutrisno, B. Gerecht, G. Offermann
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg
Dr. W. Massa, R. Schmidt
Fachbereich Chemie der Universität Marburg
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und
dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.