

# Rhodium(II)-katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionen mit N-funktionalisierten 1-Alkinyllamiden: eine konzeptionell neue Strategie für die regiospezifische Synthese von substituierten Indolinen\*\*

Bernhard Witulski\* und Thomas Stengel

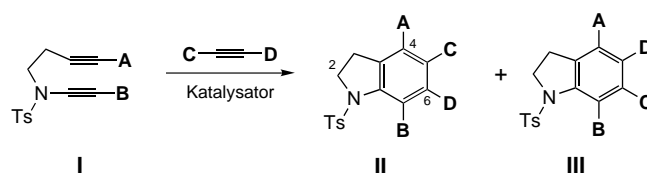
Die stereoselektiven Synthesen oligofunktionalisierter Indole und Indoline (2,3-Dihydroindole) sind wegen der enormen Bedeutung, die dieser Substanzklasse im Bereich der Natur- und Wirkstoffsynthese zugeschrieben werden kann, eine stete Herausforderung.<sup>[1]</sup> Teilstrukturen hochgradig funktionalisierter Indole lassen sich in zahlreichen Naturstoffen und pharmakologisch aktiven Substanzen auffinden wie den Ergot-Alkaloiden,<sup>[2]</sup> Telocidinen<sup>[3]</sup> und Diazonamiden<sup>[4]</sup> sowie dem *N*-Methylwelwitindolinon C,<sup>[5]</sup> einem Indolinon-Alkaloid das die Multiple-Drug-Resistenz von Vinblastin-resistenten Adenocarcinomzellen aufhebt.

Während eine Funktionalisierung des Indol- bzw. Indolin-gerüsts durch Reaktionen mit Elektrophilen meist auf die elektronisch aktivierte (3-,) 5- und 7-Position beschränkt bleibt, ist eine regioselektive Funktionalisierung der für die Natur- und Wirkstoffsynthese wichtigen 4-Position oftmals schwierig.<sup>[1, 6]</sup> Auch Indol- und Indolinsynthesen die auf Anellierungsreaktionen basieren,<sup>[1, 7]</sup> können mit den Nachteilen mäßig ausgeprägter Regioselektivitäten und den meist mehrstufigen Synthesen von entsprechend funktionalisierten Benzolen behaftet sein.

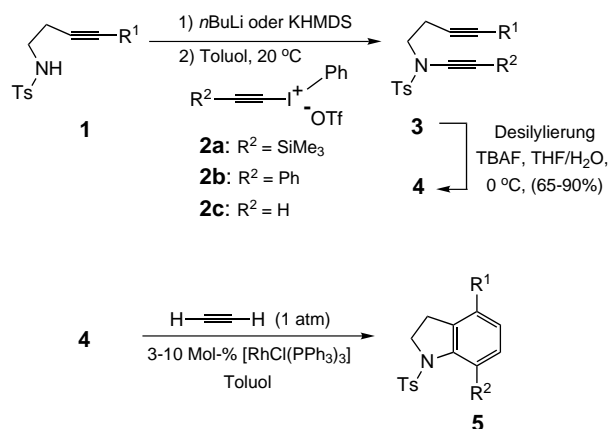
Wir berichten hier über einen konzeptionell neuen Zugang zu oligofunktionalisierten Indolinen, der auf Übergangsmetall-katalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen basiert<sup>[8]</sup> und bei dem die von uns kürzlich zugänglich gemachte Substanzklasse der N-funktionalisierten und elektronisch modifizierbaren 1-Alkinyllamide<sup>[9]</sup> als Schlüsselbausteine verwendet wird.

Das Design dieser neuen Indolinsynthese beruht auf dem Einsatz von *N*-(3-Butinyl)-1-alkinyllamiden des Typs **1** in Rhodium(II)-katalysierten Cyclotrimerisierungen<sup>[10]</sup> mit unterschiedlich substituierten Monoalkinen; auf diese Weise sollte eine gezielte regiospezifische Funktionalisierung der 4- oder der 7-Position sowie der 4- und der 7-Position im Indolingerüst ermöglicht werden. Bei der Verwendung unsymmetrisch substituierter Monoalkine als Cycloadditionspartner ist hingegen mit zwei regioisomeren Produkten zu rechnen (Schema 1).

Zur Synthese der für die Alkin-Cyclotrimerisierungen benötigten Diene **3** und **4** haben wir den von uns entwickelten Zugang zur Substanzklasse der N-funktionalisierten 1-Alkinyllamide herangezogen (Schema 2 und Tabelle 1).<sup>[9]</sup> Im Falle der Amide **1**<sup>[11]</sup> gelang – nach deren Deprotonierung mit *n*-Butyllithium oder Kaliumhexamethyldisilazanid (KHMDs) –



Schema 1. Synthesestrategie zum Aufbau oligofunktionalisierter Indoline durch [2+2+2]-Cycloadditionen. Ts = *p*-Toluolsulfonyl.



Schema 2. Synthese der *N*-(3-Butinyl)-1-alkinyllamide **3** und **4** sowie deren Rhodium(II)-katalysierte Cyclotrimerisierungen mit Acetylen. Tf = Trifluormethansulfonyl.

Tabelle 1. Produkte der Ethinylierung von **1** mit den Alkinyliodoniumsalzen **2a–c**.

| Nr. | <b>1</b>  | R <sup>1[a]</sup>                      | <b>2</b>  | R <sup>2</sup>    | <b>3</b>  | Ausb. [%] <sup>[b]</sup> |
|-----|-----------|--|-----------|-------------------|-----------|--------------------------|
| 1   | <b>1a</b> | SiMe <sub>3</sub>                      | <b>2a</b> | SiMe <sub>3</sub> | <b>3a</b> | 69                       |
| 2   | <b>1b</b> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OTBDMS | <b>2a</b> | SiMe <sub>3</sub> | <b>3b</b> | 80                       |
| 3   | <b>1c</b> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OBzl   | <b>2a</b> | SiMe <sub>3</sub> | <b>3c</b> | 66                       |
| 4   | <b>1d</b> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OTHP   | <b>2a</b> | SiMe <sub>3</sub> | <b>3d</b> | 43                       |
| 5   | <b>1e</b> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHTs   | <b>2a</b> | SiMe <sub>3</sub> | <b>3e</b> | 28                       |
| 6   | <b>1f</b> | Ph                                     | <b>2a</b> | SiMe <sub>3</sub> | <b>3f</b> | 72                       |
| 7   | <b>1g</b> | Ph                                     | <b>2c</b> | H                 | <b>3g</b> | 85                       |
| 8   | <b>1h</b> | CO <sub>2</sub> Me                     | <b>2c</b> | H                 | <b>3h</b> | 35                       |
| 9   | <b>1i</b> | H                                      | <b>2b</b> | Ph                | <b>3i</b> | 50                       |
| 10  | <b>1j</b> | H                                      | <b>2a</b> | SiMe <sub>3</sub> | <b>3j</b> | 64                       |
| 11  | <b>1k</b> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OBzl   | <b>2b</b> | Ph                | <b>3k</b> | 55                       |
| 12  | <b>1l</b> | CH <sub>2</sub> OTHP                   | <b>2a</b> | SiMe <sub>3</sub> | <b>3l</b> | 60                       |

[a] TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl; THP = Tetrahydropyran. [b] Ausbeuten nach Säulenchromatographie.

eine direkte Ethinylierung mit den Alkinyliodoniumsalzen<sup>[12]</sup> **2a–c** in Toluol in Ausbeuten von 45–80 %. Neben dem Ethinylierungsreagens **2a** (R<sup>2</sup> = SiMe<sub>3</sub>) ließen sich auch **2b** (R = Ph) und die Stammverbindung selbst, das Ethinyliodoniumsalz **2c** (R = H), mit guten Ergebnissen einsetzen (Nr. 7–9 und 11 in Tabelle 1).<sup>[13]</sup> Durch Desilylierung mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in wässrigem THF konnten alternativ die terminalen Alkine **4** in Ausbeuten von 65–90 % gewonnen werden.

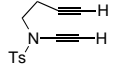

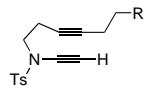
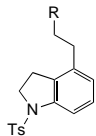
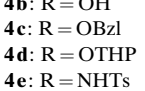
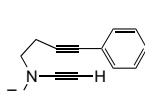
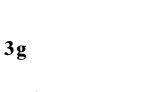
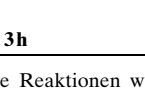
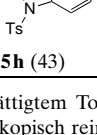
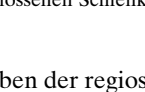
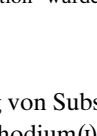
Zu unserer Überraschung erwiesen sich das unsubstituierte Diin **4a** und seine monosubstituierten Derivate **4b–e** sowie **3g** und **3h** als außerordentlich reaktionsfreudige Substrate in Rhodium(II)-katalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen. Gekreuzte Cyclotrimerisierungen von **4a–e** und **3g** (0.01–0.03 M in Toluol) mit Acetylen (1 atm) setzten bereits bei

[\*] Dr. B. Witulski, Dipl.-Chem. T. Stengel  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern  
Fax: (+49) 631-205-3921  
E-mail: Bernhard@chemie.uni-kl.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Wi 1696/1-1 und 1-2) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. M. Regitz für seine großzügige Unterstützung.

Temperaturen zwischen 0–20 °C in Toluol in Gegenwart von 3–5 Mol-%  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  als Katalysator ein. Dagegen konnte das mit einem elektronenziehenden Substituenten versehene Diin **3h** erst bei 110 °C vollständig umgesetzt werden. Die resultierenden Indoline **5a–h** wurden in Ausbeuten von 43–91 % nach Chromatographie an Kieselgel erhalten (Tabelle 2).<sup>[14]</sup> Außer Toluol ließen sich auch Dichlormethan, Ethanol und Trifluorethanol als Lösungsmittel verwenden.<sup>[15]</sup>

Tabelle 2. Rhodium(I)-katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionen mit Acetylen zur regiospezifischen Synthese von in 4-Position funktionalisierten Indolinen.

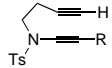

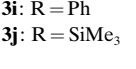
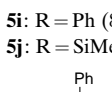
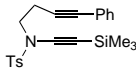
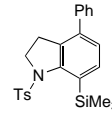
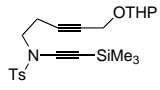
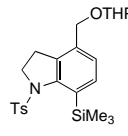
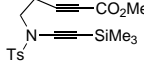
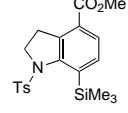
| Nr.              | Diin  | <i>T</i> [°C] | <i>t</i> [h] | Produkt (Ausb. [%]) <sup>[a]</sup>   |
|------------------|---|---------------|--------------|--|
| 1                |    | 20            | 0.5          | <br><b>5a</b> (91)          |
| 2                |    | 0             | 5            | <br><b>5b</b> : R = OH (70) |
| 3                |    | 20            | 2            | <b>5c</b> : R = OBzl (55)  |
| 4                |   | 20            | 2            | <b>5d</b> : R = OTHP (57)  |
| 5                |  | 20            | 2            | <b>5e</b> : R = NHTs (65)  |
| 6                |  | 20            | 3            | <br><b>5g</b> (65)        |
| 7 <sup>[b]</sup> |  | 110           | 2            | <br><b>5h</b> (43)        |

[a] Alle Reaktionen wurden in mit Acetylen gesättigtem Toluol durchgeführt. Die Ausbeuten beziehen sich auf spektroskopisch reine Substanzen nach Säulenchromatographie. [b] Die Reaktion wurde in einem verschlossenen Schlenk-Rohr durchgeführt.

Neben der regiospezifischen Einführung von Substituenten in 4-Position des Indolingerüsts durch Rhodium(I)-Katalyse gelang auch die in 7- sowie in 4- und 7-Position mit Ausbeuten von 68–95 % (Tabelle 3).<sup>[14]</sup> In diesen Fällen waren jedoch in der Regel Reaktionstemperaturen von 110 °C, 5–10 Mol-%  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  und eine Reaktionsdurchführung im verschlossenen Schlenk-Rohr notwendig, um die Cyclotrimerisierung zu vervollständigen. Offensichtlich bedingt ein Substituent am N-1-Akylindolylteil der Diine eine Abnahme der Reaktivität in Cycloadditionen mit Acetylen.

Erste Einblicke zu den Regioselektivitäten für eine Funktionalisierung in der 5- und der 6-Position des Indolingerüsts wurden durch Cyclotrimerisierungsexperimente mit monosubstituierten Alkinen erhalten. Die Rhodium(I)-katalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen mit **4a** und den Alkinolen **6a–c** (jeweils 5 Äquivalente) in Toluol lieferten die entsprechen-

Tabelle 3. Rhodium(I)-katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionen mit Acetylen zur regiospezifischen Synthese von in 7- sowie in 4- und 7-Position funktionalisierten Indolinen.

| Nr.              | Diin   | <i>T</i> [°C] | <i>t</i> [h] | Produkt (Ausb. [%]) <sup>[a]</sup>  |
|------------------|--|---------------|--------------|---|
| 1                |   | 110           | 24           | <br><b>5i</b> : R = Ph (85)                |
| 2                |  | 110           | 18           | <br><b>5j</b> : R = SiMe <sub>3</sub> (68) |
| 3                |  | 110           | 18           | <br><b>5k</b> (93)                         |
| 4                |  | 110           | 18           | <br><b>5l</b> (95)                         |
| 5 <sup>[b]</sup> |  | 110           | 18           | <br><b>5m</b> (92)                         |

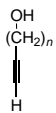
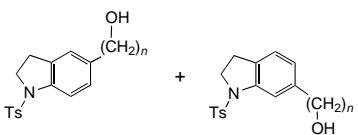
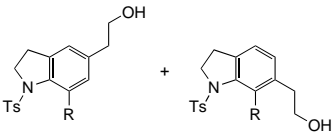
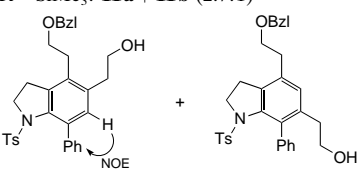

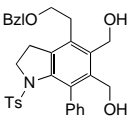
[a] Alle Reaktionen wurden in mit Acetylen gesättigtem Toluol in einem verschlossenen Schlenk-Rohr durchgeführt. Die Ausbeuten beziehen sich auf spektroskopisch reine Substanzen nach Säulenchromatographie. [b] Verbindung **3m** wurde durch Carboxymethylierung von **3j** mit Cyanameisensäuremethylester hergestellt.

den Indoline **7a/b**, **8a/b** bzw. **9a/b** ohne ausgeprägte Bevorzugung eines Regioisomers (Nr. 1–3 in Tabelle 4). Bei Verwendung der einfach substituierten Diine **3i** und **3j** wurde ein *meta*-dirigierender Effekt durch den bereits vorhandenen Substituenten im Diinteil beobachtet. Dieser ist offenbar auf sterische Wechselwirkungen zurückzuführen (Nr. 4 und 5 in Tabelle 4).<sup>[16]</sup>

Auch das gleichzeitige Einbringen von drei oder vier unterschiedlichen Substituenten ins Indolinsystem ist durch die hier beschriebene Synthesestrategie möglich, wie die Cyclotrimerisierungen von **3k** mit den Monoalkinen **6b** und **13** exemplarisch belegen. Für den Fall der Cycloaddition des Diins **3k** an **6b** verlief diese erstaunlicherweise mit hoher Selektivität (**12a:12b** = 20:1).<sup>[17]</sup>

Auch wenn die beobachteten Regioselektivitäten angesichts einer Funktionalisierung der 5- und der 6-Position noch einer detaillierteren Betrachtung bezüglich des Substitutionsmusters und des Katalysatoreinflusses bedürfen, kann folgendes festgehalten werden: Die hier aufgezeigte Synthesestrategie zum Aufbau oligofunktionalisierter Indoline durch Rhodium(I)-katalysierte [2+2+2]-Cycloadditionen zeichnet sich durch eine reiche Variationsvielfalt hinsichtlich der Art der Substituenten und durch eine hohe strukturelle Diversität hinsichtlich der zu erreichenden Substitutionsmuster aus. Flexibilität und Effizienz dieser konzeptionell neuen Indolinsynthese – die letztendlich auch auf dem effektiven Zugang zu den Diinen **3** und **4** durch direkte Ethinylierung mit den Alkynylindoliumsalzen **2a–c** beruhen – werden durch die

Tabelle 4. Regioselektivitäten in Rhodium(i)-katalysierten Cyclotrimerisierungen.

| Nr.              | Diin      | Monoalkin <sup>[a]</sup>  | T [°C] | Produkte (Isomerenverh. <sup>[b]</sup> )   | Ausb. [%] <sup>[c]</sup> |
|------------------|-----------|---|--------|--|--------------------------|
|                  |           |  |        |  |                          |
| 1                | <b>4a</b> | <b>6a</b> : n = 1   | 20     | <b>7a + 7b</b> (1.3:1)   | 60                       |
| 2                | <b>4a</b> | <b>6b</b> : n = 2   | 20     | <b>8a + 8b</b> (1.0:1)   | 85                       |
| 3                | <b>4a</b> | <b>6c</b> : n = 3   | 20     | <b>9a + 9b</b> (1.0:1)   | 63                       |
|                  |           |   |        |  |                          |
| 4                | <b>3i</b> | <b>6b</b>   | 110    | R = Ph: <b>10a + 10b</b> (10:1)  | 68                       |
| 5                | <b>3j</b> | <b>6b</b>   | 110    | R = SiMe <sub>3</sub> : <b>11a + 11b</b> (2.7:1)                                   | 60                       |
|                  |           |   |        |  |                          |
| 6                | <b>3k</b> | <b>6b</b>   | 110    | <b>12a + 12b</b> (20:1)  | 88                       |
|                  |           |  |        |   |                          |
| 7 <sup>[d]</sup> | <b>3k</b> | <b>13</b>   | 40     | <b>15</b>  | 62                       |

[a] Die Cyclotrimerisierungen wurden mit 5–6 Äquiv. Monoalkin durchgeführt. [b] Die Isomerenverhältnisse wurden NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Alle Reaktionen wurden in Toluol durchgeführt. Die Ausbeuten beziehen sich auf spektroskopisch reine Substanzgemische nach Säulenchromatographie. In der Regel ließen sich die jeweiligen Isomere, im Falle von **10**–**12** das Hauptprodukt, durch mehrmalige Chromatographie isomerenrein erhalten. [d] Die Reaktion wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt.

Beispiele in den Tabellen 2–4 verdeutlicht. Die Cyclotrimerisierungen sind relativ unempfindlich gegenüber sterischer Hinderung (Akzeptanz von Wasserstoff bis Trimethylsilyl), elektronischen Effekten (Akzeptanz von elektronenziehenden und konjugierenden Substituenten in der Acetylenkomponente) und der Variationsvielfalt von funktionellen Gruppen (Akzeptanz von Alkohol-, Ether-, Amid- und Estergruppierungen). Die Verwendung terminaler Alkine gegenüber nichtterminalen bringt nur geringfügige Unterschiede in bezug auf Reaktivität und Effektivität mit sich; wenn auch nichtterminale Alkine gelegentlich bessere Ausbeuten geben (z. B. Nr. 6 und 7 in Tabelle 2 sowie Nr. 3 und 5 in Tabelle 3). Neben einer regiospezifischen Funktionalisierung der 4- oder der 7- sowie der 4- und der 7-Position ist das gleichzeitige Einbringen von einem bis hin zu vier Substituenten ins Indolingerüst durch ein und dieselbe Synthesestrategie möglich.

### Experimentelles

**5b**: Zu einer Lösung von **4b** (64 mg, 0.22 mmol) in wasserfreiem mit Acetylen (1 atm) gesättigtem Toluol (15 mL) wird bei 0 °C [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (9 mg, 0.0097 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird 5 h bei 0 °C in einer Acetylenatmosphäre (1 atm) gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Diethylether (1/1, v/v)) wird Indolin **5b** (49 mg, 0.15 mmol, 70 %) als farbloser Feststoff erhalten. Schmp. 101–102 °C (Petrolether/Diethylether); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 7.67 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.52 (d, J =

8.2 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.15 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 6.84 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 3.91 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 3.75 („d“, J ≈ 4.6 Hz, 2H), 2.87 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 2.71 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.37 (s, 3H); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 144.04 (s), 142.04 (s), 135.16 (s), 133.93 (s), 130.86 (s), 129.61 (d), 128.06 (d), 127.30 (d), 124.23 (d), 113.03 (d), 62.28 (t), 49.73 (t), 36.08 (t), 26.57 (t), 21.49 (q); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>S (317.40): C 64.33, H 6.03, N 4.41; gef.: C 63.90, H 5.95, N 4.39.

Eingegangen am 23. März 1999 [Z 13202]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2426–2430

**Stichwörter:** Alkine • Cyclotrimerisierungen • Homogene Katalyse • Indoline • Rhodium

- [1] Übersichten: a) R. J. Sundberg in *Indoles*, Academic Press, London, **1996**; b) H. Döpp, D. Döpp, U. Langer, B. Gerding, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Vol. E6b1, **1994**, S. 564–848 und Vol. E6b2; c) G. W. Gribble, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, 1, 145–172; d) L. S. Hegedus, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1147–1161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1113–1126.
- [2] a) *Ergot Alkaloids: Chemistry, Biological Effects* (Hrsg.: Z. Reháček, P. Sajdl), *Biotechnology*, Elsevier, Amsterdam, **1990**; b) D. C. Horwell, *Tetrahedron* **1980**, 36, 3123–3149.
- [3] a) K. Irie, K. Koshimizu, *Comments Agric. Food Chem.* **1993**, 3, 1–25; b) K. Irie, K. Koshimizu in *Natural Products as Antiviral Agents* (Hrsg.: C. K. Chu, H. G. Cutler), Plenum, New York, **1992**, S. 257–273.
- [4] a) N. Lindquist, W. Fenical, G. D. Van Duyne, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2303–2304.

- [5] K. Stratmann, R. E. Moore, R. Bonjouklian, J. B. Deeter, G. M. L. Patterson, S. Shaffer, C. D. Smith, T. A. Smitka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9935–9942.
- [6] A. P. Kozikowski, *Heterocycles* **1981**, *16*, 267–291.
- [7] a) K. Aoki, A. J. Peat, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3068–3073; b) D. L. Hughes, *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, *25*, 607–632; c) J. H. Tidwell, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11797–11810, zit. Lit.
- [8] Übersichten: a) H.-W. Frühauf, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 523–596; b) M. Lautens, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49–92; c) R. Boese, A. P. Van Sickle, K. P. C. Vollhardt, *Synthesis* **1994**, 1374–1382; d) D. B. Grotjahn in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, **1991**, S. 741–770; e) N. E. Shore in *Comprehensive Organic Synthesis: Selectivity, Strategy, and Efficiency in Modern Organic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, New York, **1991**, S. 1129–1162.
- [9] B. Witulski, T. Stengel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 495–498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 489–492.
- [10] a) S. Kotha, E. Brahmachary, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3561–3564; b) F. E. McDonald, H. Y. H. Zhu, C. R. Holmquist, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6605–6606; c) D. F. Taber, M. Rahimizadeh, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9139–9140; d) R. Neidlein, U. Kux, *Helv. Chem. Acta* **1994**, *77*, 1051–1056; e) P. Magnus, D. Witty, A. Stamford, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 23–26; f) S. J. Neeson, P. J. Stevenson, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6239–6248; g) R. Grigg, R. Scott, P. Stevenson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1988**, 1357–1364; h) E. Müller, *Synthesis* **1974**, 761–774; i) J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little, M. F. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1298–1303.
- [11] Die Amide **1** wurden ausgehend von den entsprechenden Alkinolen durch Mitsunobu-Reaktionen mit *N*-BOC-*p*-Toluolsulfonamid (BOC = *tert*-Butoxycarbonyl) und anschließender Entfernung der BOC-Gruppe durch Erhitzen auf 185 °C ohne Lösungsmittel erhalten: J. R. Henry, L. R. Marcin, M. C. McIntosh, P. M. Scola, G. D. Harris, Jr., S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5709–5712.
- [12] P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1123–1178; P. J. Stang in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Dieckmann), VCH, Weinheim, **1995**, S. 67–98.
- [13] In keinem der hier untersuchten Fälle wurden 2,3-Dihydropyrrrole als Folge von 1,5-C-H-Insertionen von in situ gebildeten Alkyliden-carbenen erhalten. Zu Additionen von Stickstoffnucleophilen an Alkynylodoniumsalze unter Bildung von 2,3-Dihydropyrrrolen siehe: a) K. S. Feldman, M. M. Bruendl, K. Schildknecht, A. C. Bohnstedt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5440–5452; b) K. Schildknecht, A. C. Bohnstedt, K. S. Feldman, A. Sambandam, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7544–7545.
- [14] Alle neuen Verbindungen wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR sowie IR, MS und Elementaranalyse und/oder hochaufgelöste Massenspektrometrie charakterisiert.
- [15] Grigg et al. haben vorgeschlagen, daß polare Lösungsmittel die Katalyse durch Unterstützung der Ligandendissoziation beschleunigen.<sup>[10g]</sup> In den von uns untersuchten Fällen setzten die Cyclotrimerisierungen bereits in Toluol ein, was auf eine erhöhte Reaktivität der *N*-1-Alkynylamide für Cyclotrimerisierungen im Vergleich zu den von Grigg untersuchten Diinen hinweisen könnte.
- [16] Weitere monosubstituierte Alkine, wie Phenylacetylen und 1-Pentin, können mit den Diinen **4a**, **3i** und **3j** zur Reaktion gebracht werden. Untersuchungen zur Regioselektivität – auch unter Einbeziehung von Nickel- und Cobaltkatalysatoren – sind Gegenstand derzeitiger intensiver Bemühungen.
- [17] Die Strukturzuordnung von **12a** wurde durch 2D-NMR-Experimente (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-, C-H-COSY sowie HMBC) und ausgeprägte NOE-Effekte belegt. Wir danken Herrn Prof. Dr. L. Ernst (TU Braunschweig) für die Durchführung der NOE-Experimente.

## Der Valenzzustand von Nickel, Zinn und Schwefel im ternären Chalkogenid Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> – XPS-, <sup>61</sup>Ni- und <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Untersuchungen und Bandstrukturechnungen\*\*

Philipp Gütlich,\* Klaus-Jürgen Range, Claudia Felser, Christian Schultz-Münzenberg, Wolfgang Tremel, Dorothee Walcher und Markus Waldeck

Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ist ein ternäres Chalkogenid mit Shandit-Struktur (Abbildung 1).<sup>[1]</sup> Die Shandit-Struktur ist eine interessante Strukturvariante, die mit Übergangsmetallen M (M = Co, Ni, Rh, Pd), Hauptgruppenelementen M' aus der III. und IV. Hauptgruppe (M' = In, Tl, Sn, Pb) sowie Schwefel und/oder

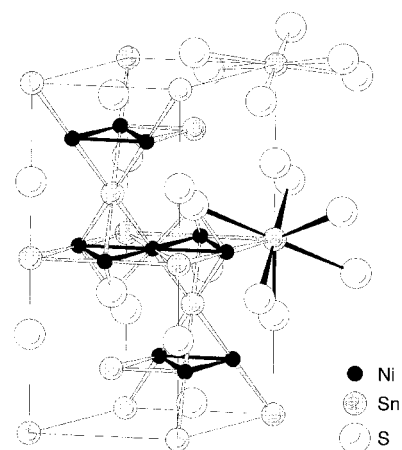


Abbildung 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

Selen gebildet wird. Die Zusammensetzung ist M<sub>3</sub>M'<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, und es tritt keine erkennbare Phasenbreite auf. Bindungswechselwirkungen bestehen zwischen Ni und S (Ni-S 2.191 Å) sowie zwischen Ni und Sn (Ni-Sn(1) 2.730, Ni-Sn(2) 2.705 Å), aber auch Metall-Metall-Bindungen zwischen den Nickelatomen (Ni-Ni 2.730 Å). Im Ni-Metall beträgt der Abstand zwischen zwei Ni-Atomen 2.50 Å. Drei Ni-Atome und ein Sn(2)-Atom bilden hexagonal-planare Schichten senkrecht zur *c*-Achse. Sn(1) ist trigonal-antiprismatisch von sechs Ni-Atomen umgeben. Zwischen diesen Schichten befinden sich die S- und die Sn(1)-Atome, wobei die Sn(2)-Atome hexagonal-planar von sechs Ni-Atomen umgeben sind; in der zweiten Koordinationsphäre befinden sich sechs weitere S-Atome in verzerrt oktaedrischer Koordination. Die Koordinationsumgebung

[\*] Prof. Dr. P. Gütlich, Dr. C. Felser, Dr. C. Schultz-Münzenberg, Prof. Dr. W. Tremel, Dr. D. Walcher, Dipl.-Chem. M. Waldeck  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Staudinger Weg 9, D-55099 Mainz  
Fax: (+49) 6131-39-2990  
E-mail: P.Gütlich@uni-mainz.de  
Prof. Dr. K.-J. Range  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-55099 Regensburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Materialwissenschaftlichen Forschungszentrum der Universität Mainz gefördert.