

- [20] J. J. Kirkland, *J. Chromatogr. Sci.* 10 (1972) 593.  
 [21] R. E. Majors, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1722.  
 [22] W. Strubert, *Chromatographia* 6 (1973) 50.  
 [23] J. Asshauer, I. Halász, *J. Chromatogr. Sci.* 12 (1974) 139.  
 [24] I. Halász, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1428.  
 [25] E. Wicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 69 (1965) 761.  
 [26] I. Halász, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77 (1973) 140.  
 [27] R. Ende, I. Halász, K. Unger, *J. Chromatogr.* 99 (1974) 377.  
 [28] R. Ohmacht, I. Halász, *Chromatographia*, im Druck.  
 [29] R. Ohmacht, I. Halász, *Chromatographia*, im Druck.  
 [30] I. Halász, H. Schmidt, P. Vogel, *J. Chromatogr.* 126 (1976) 19.  
 [31] J. C. Giddings, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1027.  
 [32] I. Halász, E. Heine in J. H. Purnell: *Progress in GC*, Wiley, New York 1968, S. 153.  
 [33] H. D. Papendick, Dissertation, Universität Frankfurt am Main 1966.  
 [34] T. W. Smuts, V. Pretorius, *Anal. Chem.* 44 (1972) 121.  
 [35] M. Martin, G. Blu, G. Guiochon, *J. Chromatogr. Sci.* 11 (1973) 641.  
 [36] M. Martin, C. Eon, G. Guiochon, *J. Chromatogr.* 99 (1974) 357; 108 (1975) 229; 110 (1975) 213.  
 [37] M. Martin, C. Eon, G. Guiochon, *Res./Dev.* 26 (1975) 24.  
 [38] J. H. Knox, *J. Chromatogr. Sci.* 15 (1977) 352.  
 [39] L. R. Snyder, *J. Chromatogr. Sci.* 15 (1977) 441.  
 [40] G. Guiochon in C. G. Horvath: *High-Performance Liquid Chromatography*, Academic Press, New York 1980, S. 1.  
 [41] G. Görlitz, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken 1977; I. Halász, Vortrag 12th Int. Symp. Advances in Chromatography, Amsterdam 1977.  
 [42] I. Halász, R. Ende, J. Asshauer, *J. Chromatogr.* 112 (1975) 37.  
 [43] I. Halász, *Z. Anal. Chem.* 277 (1975) 257.  
 [44] H. Elgass, H. Engelhardt, I. Halász, *Z. Anal. Chem.* 294 (1979) 97.  
 [45] G. Görlitz, I. Halász, *Talanta* 26 (1979) 773.  
 [46] I. Halász, *Erdoel Kohle* 31 (1978) 485; B. Bogdoll, I. Halász, *ibid.* 34 (1981) Dezember-Heft.

## 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 vorzügliche 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.

### Wie ähnlich sind sich Tropochinone und Benzochinone?\*

Von Rolf Gleiter\*, Walter Dobler und Mirjana Eckert-Maksić

4,6-Cycloheptadien-1,2,3-trion 1<sup>[1]</sup> und 3,6-Cycloheptadien-1,2,5-trion 2<sup>[2]</sup> werden wegen der formalen Analogie mit *o*-Benzochinon 3 bzw. *p*-Benzochinon 4 auch als *o*-Tropochinon bzw. *p*-Tropochinon bezeichnet. Um festzustellen, wie weit die Ähnlichkeit de facto geht, haben wir die He(I)-Photoelektronen-(PE-)Spektren von 1 und 2 aufgenommen und sie mit den PE-Spektren von 3<sup>[3]</sup> und 4<sup>[4]</sup> verglichen (vgl. Fig. 1).

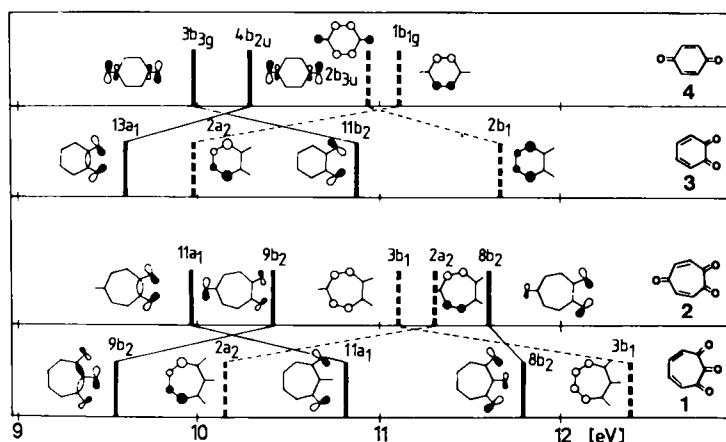


Fig. 1. Vergleich der ersten PE-Banden von 1-4.

Bei den *p*-Chinonen 4 und 2 findet man im PE-Spektrum (vgl. Fig. 1) dicht beieinander liegende Banden, die Ionisationen aus den n-Orbitalen (3b<sub>3g</sub>, 4b<sub>2u</sub> bei 4 und 11a<sub>1</sub>, 9b<sub>2</sub> bei 2) und den π-Orbitalen (2b<sub>3u</sub>, 1b<sub>1g</sub> bei 4 und 3b<sub>1</sub>, 2a<sub>2</sub> bei 2) entsprechen. Dagegen sind bei den *o*-Chinonen 3 und 1 die Banden, die Ionisationen aus n-Orbitalen (13a<sub>1</sub>, 11b<sub>2</sub> bei 3 und 9b<sub>2</sub>, 11a<sub>1</sub> bei 1) und π-Orbitalen (2a<sub>2</sub>, 2b<sub>1</sub> bei 3 und 2a<sub>2</sub>, 3b<sub>1</sub> bei 1) entsprechen, weit voneinander getrennt. Die große Ähnlichkeit zwischen Benzochinonen und Tropochinonen bezüglich der Lage der Kationenzustände (Fig. 1) beruht darauf, daß die relative Lage und die Wellenfunktionen der n- und π-Orbitale in beiden Systemen vergleichbar sind.

Der Vergleich der ersten angeregten Zustände fällt ähnlich aus: Man beobachtet zwischen der 1. Bande der Absorptionsspektren von 3 (16400 cm<sup>-1</sup>)<sup>[8]</sup> und 4 (21800 cm<sup>-1</sup>)<sup>[8]</sup> eine ähnliche hypsochrome Verschiebung wie bei den entsprechenden Banden von 1 (17800 cm<sup>-1</sup>)<sup>[1]</sup> und 2 (22700 cm<sup>-1</sup>)<sup>[2]</sup>.

Eingegangen am 12. Juni 1981 [Z 949]  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 13

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, W. Dobler, Dr. M. Eckert-Maksić  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. Wir danken Prof. Shō Itō für Hinweise zur Synthese von 1 und 2.

[1] M. Hirama, S. Itō, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1071; M. Hirama, Y. Fukurawa, S. Itō, *ibid.* 1978, 1299.

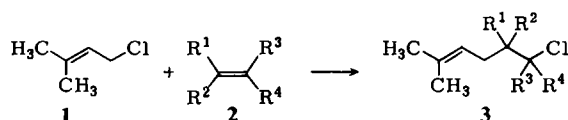
[2] S. Itō, Y. Shoji, H. Takeshita, M. Hirama, K. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1075; S. Itō, persönliche Mitteilung.

- [3] P. Schang, R. Gleiter, A. Rieker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 629; V. Eck, G. Lauer, A. Schweig, W. Thiel, H. Vermeer, *Z. Naturforsch. A* 33 (1978) 383.
- [4] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970; D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *Angew. Chem.* 83 (1971) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 401; T. Kobayashi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 7 (1975) 349; D. Dougherty, S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3234; P. Jacques, J. Faure, O. Chalvet, H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 473.
- [8] *UV-Atlas organischer Verbindungen*, B8/23, B8/27, Verlag Chemie, Weinheim/Butterworths, London 1966.

## Kationische Prenylierung von Olefinen\*\*

Von Herbert Klein, Anne Erbe und Herbert Mayr\*

Die direkte Einführung des Prenylrestes (3-Methyl-2-butenyl) in Monoterpene bietet einen attraktiven Zugang zu Sesquiterpenen. Wir zeigten kürzlich<sup>[3]</sup>, daß Lewis-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden an Olefine nur dann zu 1:1-Addukten führen, wenn die Produkte langsamer dissoziieren als die Edukte; andernfalls polymerisiert lediglich das Olefin. Wir fanden nun, daß sich auch Prenylchlorid **1** kationisch an Alkene **2** – Modellverbindungen für Monoterpene – addiert.



Prenylchlorid **1** reagiert bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit Lösungen von **2a–2j** und  $\text{ZnCl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>[4]</sup> in mittleren bis guten Ausbeuten zu den 1:1-Addukten **3a–3j** (Tabelle 1). Bei Umsetzung von **1** mit **2k** oder **2l** polymerisieren die Olefine. Nach den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der 1:1-Produkte erfolgt die Addition stets in Markownikow-Richtung, und das Prenyl-Kation wird fast ausschließlich an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe angegriffen.

Tabelle 1.  $\text{ZnCl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ -katalysierte Addition von Prenylchlorid **1** an Olefine **2**.

Olefine <b>2</b>	Ausbeute an <b>3</b> [%]
<b>a</b> $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	32 [a]
<b>b</b> $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	65
<b>c</b> $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	67
<b>d</b> Methylcyclopentan	73
<b>e</b> $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	61 [b]
<b>f</b> $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$	66
<b>g</b> $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	78 [b]
<b>h</b> 1-Methylcyclohexen	85 [b, c]
<b>i</b> $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	76
<b>j</b> $\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}$	75
<b>k</b> $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Ph}$	—
<b>l</b> $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	—

[a]  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}$ -Isomerenmisch. [b] Neben ca. 10% Hydridverschiebungsprodukt. [c] *cis-trans*-Gemisch.

Die relativen Solvolysengeschwindigkeiten der Edukte und Produkte erklären den unterschiedlichen Reaktionsverlauf<sup>[7]</sup>. Aus den Olefinen **2a–2j** erhält man sekundäre oder tertiäre Alkylchloride, die langsamer dissoziieren als

**1** und daher nicht mit weiterem Olefin reagieren. Dagegen entsteht aus **2k** primär ein Dialkylphenylcarbinylchlorid und aus **2l** ein  $\alpha$ -Chlorether; beide haben eine höhere  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktivität als **1**, so daß mit weiterem Olefin Polymere entstehen.

Bei der Umsetzung von **1** mit Propen **2a** wird nur wenig 1:1-Produkt isoliert, obwohl hier der Unterschied der Solvolyskonstanten von Edukt und Produkt am größten ist. Da die Addukte **3** eine trialkylierte Doppelbindung enthalten, können sie ihrerseits elektrophil prenyliert werden. Diese Nebenreaktion läßt sich durch Verwendung eines drei- bis fünffachen Olefin-Überschusses zurückdrängen. Beispielsweise steigt die Ausbeute an **3g** von 47 auf 78%, wenn **1** mit **2g** im Verhältnis 1:4 statt 1:1 umgesetzt wird; der Unterschied der Dissoziationskonstanten von **1** und **3g** reicht offensichtlich aus, um eine Addition von **3g** an das überschüssige Olefin **2g** zu verhindern. Da die Doppelbindung in **3a** wesentlich nucleophiler ist als die von Propen **2a**, ist auch bei zehnfachem Propen-Überschuß nur eine mäßige Ausbeute an 1:1-Addukt erreichbar.

Diese Ergebnisse zeigen, daß Lewis-Säure-katalysierte Prenylchlorid-Additionen an Olefine hoher wie auch niedriger Nucleophilie problematisch sind, da die Addukte **3** elektrophile bzw. nucleophile Folgereaktionen eingehen. 1,1-Dialkyl-, Trialkyl- und Tetraalkylethylene – einfache Analoga vieler Terpene – sind dagegen von mittlerer Nucleophilie und können in guten Ausbeuten monoprenyliert werden.

Eingegangen am 1. Juli 1981 [Z 952]  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 105

[3] H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 184.

[4] Katalysatorsystem: H. Mayr, I. K. Halberstadt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 814.

[7]  $k_1$  von  $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  in 80proz. wäßrigem EtOH bei  $25^{\circ}\text{C} \approx 0.02 \text{ s}^{-1}$ ; Solvolyskonstanten der anderen Modellverbindungen: Lit. [3].

## Ein Nickeldithiolen mit verschiedenen Substituenten – ein neuer Typ gemischt-valenter Verbindungen\*\*

Von Arnd Vogler\* und Horst Kunkely

Gemischt-valente Metallkomplexe (Mixed-Valence- oder Intervalence(IT)-Verbindungen)<sup>[1]</sup> zeichnen sich unter anderem durch ungewöhnliche Banden in ihren Absorptionsspektren aus. Ist die Metall-Metall-Wechselwirkung schwach, kann man den Metallen definierte Oxidationsstufen zuordnen, und es treten Charge-Transfer(CT)-Elektronenübergänge vom reduzierten zum oxidierten Metall bei relativ niedrigen Energien auf. Die zugehörigen IT-Absorptionsbanden liegen im langwelligen Spektralbereich, häufig im nahen IR, und ihre Lage ist Lösungsmittelabhängig.

Als IT-Verbindungen können auch einkernige Metallkomplexe angesehen werden, in denen ein Ligand in unterschiedlichen Oxidationszuständen auftritt ( $\text{L}_{\text{red}}\text{ML}_{\text{ox}}$ ). Auch hier sollten CT-Elektronenübergänge vom reduzierten zum oxidierten Liganden möglich sein. Bei Komplexen mit Catecholat und *o*-Semichinon als IT-Liganden<sup>[2]</sup> konnten keine IT-Absorptionsbanden nachgewiesen werden.

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Mayr, H. Klein, A. Erbe  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

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

[\*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

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