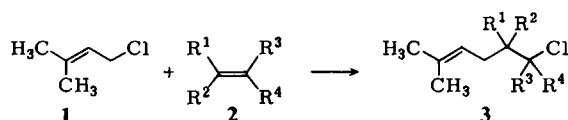


- [3] P. Schang, R. Gleiter, A. Rieker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 629; V. Eck, G. Lauer, A. Schweig, W. Thiel, H. Vermeer, *Z. Naturforsch. A* 33 (1978) 383.
- [4] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970; 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^[3], 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°C mit Lösungen von 2a–2j und $\text{ZnCl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 ^[4] 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}C -NMR-Spektren der 1:1-Produkte erfolgt die Addition stets in Markownikow-Richtung, und das Prenyl-Kation wird fast ausschließlich an der CH_2 -Gruppe angegriffen.

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

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

[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^[7]. 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 α -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°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)^[1] 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 Catechol und *o*-Semichinon als IT-Liganden^[2] konnten keine IT-Absorptionsbanden nachgewiesen werden.

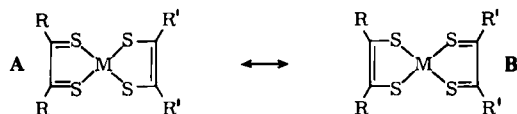
[*] Priv.-Doz. Dr. H. Mayr, H. Klein, A. Erbe
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] 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.

Gemischt-valente Liganden scheinen auch in den 1,2-Dithiolenkomplexen von Ni^{II} , Pd^{II} und Pt^{II} vorzuliegen.



Ist jedoch $R=R'$, so wird der Grundzustand durch die beiden Resonanzformen A und B beschrieben^[3]; sowohl das höchste besetzte ($2b_{1u}$) als auch das niedrigste unbesetzte ($3b_{2g}$) Ligandenorbital – beide sind nicht entartet – sind über beide Liganden delokalisiert^[3]. Folglich hat der $3b_{2g} \leftarrow 2b_{1u}$ -Elektronenübergang keinen CT-Anteil, und die Lage der zugehörigen Absorptionsbanden ist nicht lösungsmittelabhängig. Die Komplexe sind keine gemischt-valenten Verbindungen.

Beim Komplex



ist die Resonanzform B ($R=\text{CN}$, $R'=\text{C}_6\text{H}_5$) am Grundzustand stärker beteiligt. Diese Annahme ist in Einklang mit der Beobachtung, daß die homogenen Komplexe mit $R=R'=\text{CN}$ viel schwerer zu oxidieren sind als die mit $R=R'=\text{C}_6\text{H}_5$ ^[4]. Das Donororbital $2b_{1u}$ ist stärker am Liganden mit $R=\text{CN}$ und das Acceptororbital $3b_{2g}$ stärker am Liganden mit $R'=\text{C}_6\text{H}_5$ lokalisiert. Der Elektronenübergang zwischen beiden Orbitalen gewinnt damit CT-Charakter, und die Lage der zugehörigen Absorptionsbande sollte vom Lösungsmittel abhängen.

Zwar ist 1 selbst nicht stabil, jedoch das Anion 1^{\ominus} ^[4]; in ihm ist das Acceptororbital $3b_{2g}$ mit einem Elektron besetzt, aber der Elektronenübergang $3b_{2g} \leftarrow 2b_{1u}$ ist noch möglich. Die dafür typische, intensive langwellige Absorptionsbande (Fig. 1) ist lösungsmittelabhängig: Für die Sol-

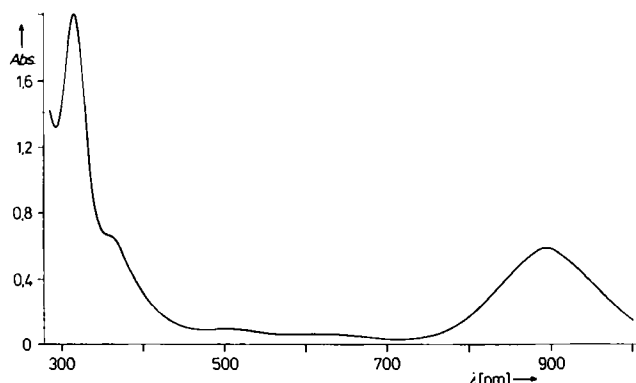


Fig. 1. Absorptionsspektrum von 1^{\ominus} ($c=6.75 \cdot 10^{-5}$ mol/L, CH_3CN , 1 cm-Küvette).

ventien Chlorbenzol, Chloroform, Pyridin, Dimethylsulfoxid und Acetonitril wurde beim Auftragen der Wellenzahl am Maximum $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ gegen $1/n^2 - 1/D$ (n^2 und D sind die optische bzw. statische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels) eine lineare Abhängigkeit mit der Steigung 440 cm^{-1} gefunden. Die Lösungsmittelabhängigkeit ist allerdings erheblich geringer als bei den „gemischten“ 1,2-Dithiolat-Diiminokomplexen von Ni^{II} ^[5] und Pt^{II} ^[6], in denen im Grundzustand fast ausschließlich die Resonanzform mit Dithiolat und Diimin als Liganden vorliegt.

Eingegangen am 16. Juni 1981 [Z 964a]

- [1] D. B. Brown: *Mixed-Valence Compounds*, Reidel, Dordrecht 1980.
- [2] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4951; C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* 38 (1981) 45.
- [3] G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3585; G. N. Schrauzer, *Acc. Chem. Res.* 2 (1969) 72.
- [4] A. Davison, J. A. McCleverty, E. T. Shaw, E. J. Wharton, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 830.
- [5] T. R. Miller, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6970.
- [6] A. Vogler, H. Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1559.

Intervalence-Transfer zwischen Hexaammincobalt(III) und Hexacyanoruthenat(II)**

Von Arnd Vogler* und Josef Kisslinger

Bei thermischen Elektronenübertragungen zwischen Übergangsmetallkomplexen werden outer-sphere- und inner-sphere-Redoxreaktionen unterschieden^[1]; optische Charge-Transfer(CT)-Übergänge zwischen einem reduzierenden und einem oxidierenden Metallzentrum können beobachtet werden (Intervalence-Transfer, IT)^[2], wenn entweder beide Metalle in einem zweikernigen Komplex über einen Brückenliganden verbunden sind (inner-sphere) oder in getrennten Metallkomplexen sich in engem Kontakt befinden (outer-sphere), z. B. als Ionenpaar^[3]. Inner- und outer-sphere-IT-Übergänge an einem System wurden bisher nicht beobachtet. Hatten wir früher den zweikernigen Komplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ 1 untersucht^[4], so beschreiben wir jetzt das Ionenpaar $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$, die einkernigen Komponenten von 1.

Frühere Versuche, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ in Lösung zu untersuchen, scheiterten daran, daß sofort das in allen üblichen Lösungsmitteln unlösliche $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ru}(\text{CN})_6]$ ausfällt. Wir haben nun gefunden, daß beim Mischen nicht zu konzentrierter Lösungen ($c < 5 \times 10^{-3}$ mol/L) von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Ru}(\text{CN})_6]$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_3$ in Dimethylsulfoxid (DMSO) übersättigte Lösungen entstehen, aus denen sich der schwerlösliche Niederschlag erst im Verlaufe einiger Stunden bildet.

Während die Absorptionsspektren der beiden getrennten einkernigen Komplexe oberhalb 300 nm nur die beiden Ligandenfeldbanden von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ enthalten ($[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ absorbiert erst unterhalb von 300 nm), zeigt die übersättigte Lösung des Ionenpaares $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ in DMSO neben der ersten Ligandenfeldbande von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Schulter bei 475 nm) eine neue Absorption mit $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$, die wir dem IT-Übergang vom reduzierenden Ru^{II} zum oxidierenden Co^{III} zuordnen (Fig. 1). Da bei Konzentrationen zwischen 5×10^{-3} und 1×10^{-3} mol/L das Lambert-Beersche Gesetz gilt, nehmen wir an, daß die Ionenpaarung vollständig ist; es ergibt sich für das Maximum der IT-Absorption der Extinktionskoeffizient $\epsilon = 580$. Die Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 10870 \text{ cm}^{-1}$ ist etwa um den Faktor 1.5 größer als die theoretische Halbwertsbreite, die nach Hush berechnet wurde^[2]:

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}(\text{theor.}) = (2310 \tilde{\nu}_{\text{max}} - \Delta E)^{1/2} = 7085 \text{ cm}^{-1}$$

Dabei ist $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ die Wellenzahl der IT-Bande am Maximum und ΔE die Energiedifferenz des Systems im thermischen Gleichgewicht vor und nach dem Elektronenübergang:

[*] Prof. Dr. A. Vogler, J. Kisslinger
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.