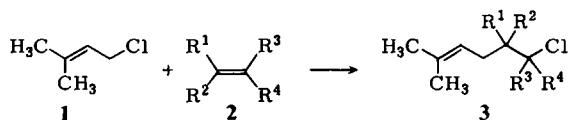


- [3] P. Schang, R. Gleiter, A. Ricker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 629; V. Eck, G. Lauer, A. Schweig, W. Thiel, H. Vermeer, *Z. Naturforsch. A* 33 (1978) 383.
[4] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970; 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 H ₂ C—CHCH ₃	32 [a]
b H ₂ C—C(CH ₃) ₂	65
c H ₂ C—C(CH ₃) ₂ H ₅	67
d Methylene cyclopentan	73
e H ₂ C—C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂	61 [b]
f H ₂ C—C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	66
g CH ₃ —CH=—C(CH ₃) ₂	78 [b]
h 1-Methylcyclohexen	85 [b, c]
i (CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	76
j H ₂ C—CHPh	75
k H ₂ C—C(CH ₃) ₂ Ph	—
l H ₂ C—CHOC ₂ H ₅	—

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

Die relativen Solvolysegeschwindigkeiten 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 $S_{\text{N}}1$ -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 Solvolysekonstanten 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 Tetraalkylethylen - 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] Katalyzatorsystem: H. Mayr, I. K. Halberstadt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 814.
[7] k_1 von PhC(CH₃)₂Cl in 80proz. wäßrigem EtOH bei $25^{\circ}\text{C} \approx 0.02 \text{ s}^{-1}$; Solvolysekonstanten der anderen Modellverbindungen: Lit. [3].

Ein Nickeldithiole mit verschiedenen Substituenten – ein neuer Typ gemischt-valenter Verbindungen**

Von Arnd Vogler* und Horst Kunkely

Gemischt-valente Metallkomplexe (Mixed-Valence- oder Intervalence(IV)-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 IV-Absorptionsbanden liegen im langwelligen Spektralbereich, häufig im nahen IR, und ihre Lage ist lösungsmittelabhängig.

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