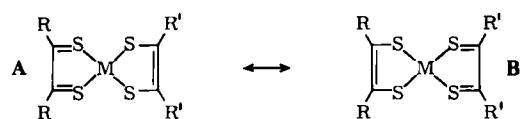


Gemischt-valente Liganden scheinen auch in den 1,2-Dithiolenkomplexen von Ni^{II}, Pd^{II} und Pt^{II} vorzuliegen.



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 $3b_{2g} \rightarrow 2b_{1u}$ -Elektronenübergang keinen CT-Anteil, und die Lage der zugehörigen Absorptionsbanden ist nicht lösungsmittelabhängig. Die Komplexe sind keine gemischtsvalenten 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[⊖]**^[4]; in ihm ist das Acceptororbital $3b_{2g}$ mit einem Elektron besetzt, aber der Elektronenübergang $3b_{2g} \rightarrow 2b_{1u}$ ist noch möglich. Die dafür typische, intensive langwellige Absorptionsbande (Fig. 1) ist lösungsmittelabhängig: Für die Sol-

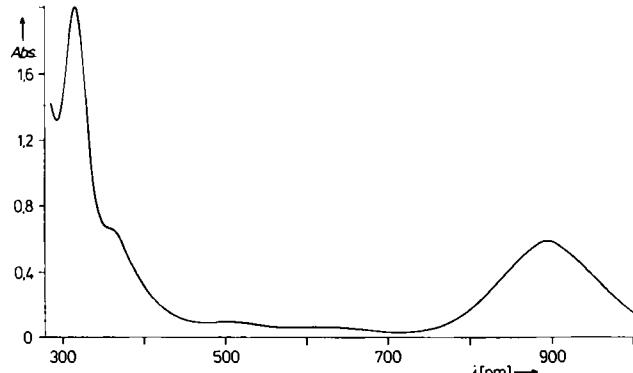


Fig. 1. Absorptionsspektrum von **1[⊖]** ($c=6.75 \cdot 10^{-5}$ mol/L, CH₃CN, 1 cm-Küvette).

ventien Chlorbenzol, Chloroform, Pyridin, Dimethylsulfoxid und Acetonitril wurde beim Auftreten der Wellenzahl am Maximum \bar{v}_{\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-Diimin-Komplexen 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 964 a]

- [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. Shawl, 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 Hexammincobalt(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 $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{III}(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{II}(\text{CN})_5]^-$ **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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3$ ausfällt. Wir haben nun gefunden, daß beim Mischen nicht zu konzentrierter Lösungen ($c < 5 \times 10^{-3}$ mol/L) von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ 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 $\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$, 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 $\varepsilon = 580$. Die Halbwertsbreite $\Delta\bar{v}_{1/2} = 10870 \text{ cm}^{-1}$ ist etwa um den Faktor 1.5 größer als die theoretische Halbwertsbreite, die nach Hush berechnet wurde^[2]:

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

Dabei ist \bar{v}_{\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.

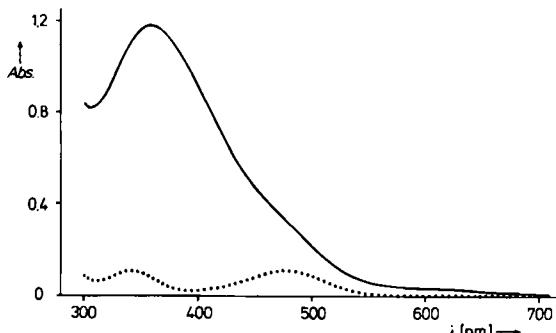
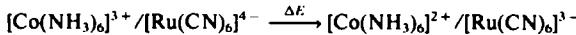


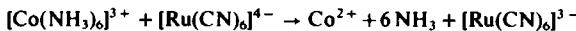
Fig. 1. Absorptionsspektrum von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) allein (----) und zusammen mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{[Ru}(\text{CN})_6]$ ($c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) (—) in DMSO.



ΔE wurde aus den Standardpotentialen von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ ($E_0 = +0.11 \text{ V}$)^[5] und $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($E_0 = +0.86 \text{ V}$)^[5] errechnet. Ein ähnlicher Unterschied zwischen theoretischer und experimenteller Halbwertsbreite wurde auch für die IT-Banden anderer Systeme beobachtet^[2].

Es ist erstaunlich, daß das Absorptionsspektrum des Ionenpaars dem des zweikernigen Komplexes 1 (IT-Bande: $\lambda_{\max} = 375 \text{ nm}$, $\varepsilon = 690$, $\Delta\bar{\nu}_{1/2} = 7980 \text{ cm}^{-1}$)^[4] sehr ähnelt. Daraus folgt, daß die inner-sphere- und outer-sphere-IT-Wechselwirkung ähnlich groß sind. Die geringe langwellige Verschiebung der IT-Bande von 1 dürfte auf den geringeren Abstand zwischen beiden Metallionen zurückzuführen sein^[2]. Im Ionenpaar sind Co^{III} und Ru^{II} durch einen Cyanid- und einen Ammoniakliganden getrennt, in 1 nur durch einen Cyanidliganden.

Wird das Ionenpaar bei der Wellenlänge der IT-Bande ($\lambda = 366 \text{ nm}$) bestrahlt, so tritt wie beim verbrückten Komplex eine Photoredoxreaktion^[4] ein (Quantenausbeute: $\phi = 0.034$):



Eingegangen am 13. April 1981 [Z 964b]

- [1] R. D. Cannon: Electron Transfer Reactions, Butterworths, London 1980.
- [2] D. B. Brown: Mixed-Valence-Compounds, Reidel, Dordrecht 1980.
- [3] a) J. C. Curtis, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6284; b) H. E. Toma, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 471.
- [4] A. Vogler, H. Kunkely, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79 (1975) 83.
- [5] G. Milazzo, S. Caroli: Tables of Standard Electrode Potentials, Wiley, New York 1978.

Bequeme allgemeine Synthese von Alkinylcyclopropanen**

Von Thomas Liese und Armin de Meijere*

Professor Oskar Glems zum 70. Geburtstag gewidmet

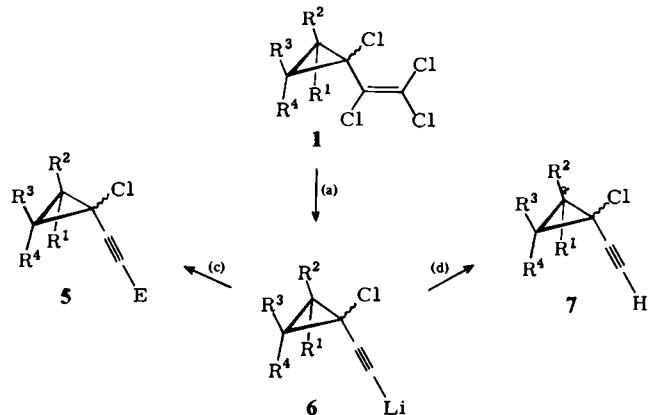
Weit weniger beachtet als Donor-, Acceptor- sowie Vinyl-substituierte Cyclopropane wurden bisher Alkinylcyclopropane^[1], obwohl gerade die Kombination von Cyclopropyl- und Alkinylgruppe ein interessantes Potential für Synthesen birgt.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Th. Liese

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Fa. Hoechst AG gefördert.

Wir fanden, daß die allgemein und gut zugänglichen 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **1**^[6] nach Schema 1 mit *n*-Butyllithium glatt zu (1-Chlorcyclopropyl)-substituierten Lithiumacetylidien **6** reagieren, die mit Methanol oder Wasser (1-Chlorcyclopropyl)acetylene **7** (Tabelle 1) und mit einer Vielzahl von Elektrophilen EX Acetylen-Derivate **5a** (Tabelle 2) ergeben.



Schema 1. (a) 2 mol *n*BuLi/mol 1, Et₂O, *n*-Hexan, -78 °C; (c) EX, -20 bis 0 °C, 1-4 h; (d) MeOH, RT.

Tabelle 1. (1-Chlorcyclopropyl)acetylene **7** aus 1.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%] [b]
a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	82 (A)
b [a]	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	80 (B)
c	CH ₃	CH ₃	H	H	76 (A)
d	H	CH ₃	H	CH ₃	82 (B)
e [a]	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	91 (B)
f [a]	H	—(CH ₂) ₄ —		H	81 (B)

[a] Gemisch der Stereoisomere. [b] Isolierung: A: Kurzwegdestillation, B: Präparative Gaschromatographie.

Tabelle 2. (1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)acetylen-Derivate **5a** aus 1a.

EX	[mol] [a]	E	Fp [°C]	Ausb. [%] [b]
CO ₂	— [c]	COOH	159–161	91 (A)
CICO ₂ Me	5	COOMe	—	85 (B)
Me ₂ SiCl	1.1	SiMe ₃	68	74 (A, C)
(CH ₃ O) ₂ SO ₂	2.5	CH ₃	43	68 (D)
CH ₃ COCH ₃	1.1	C(OH)(CH ₃) ₂	58.5	83 (C, D)
(CH ₃) ₂ C=O	1.1	C(OH)(CH ₂) ₃	102	85 (C)
(H ₂ CO) _n	4	CH ₂ OH	55	67 (C, D)
<i>n</i> BuBr [d]	10 [d]	<i>n</i> Bu	—	76 (D)
NCS [e]	8	Cl	38	70 (B)
CH ₃ SSCH ₃	6.5	SCH ₃	39.5	63 (D)
(CH ₃ CO) ₂ O	10	COCH ₃	—	54 (C)

[a] mol EX/mol 1a. [b] Isolierung: A: Umkristallisation, B: Destillation, C: Sublimation, D: Chromatographie. [c] CO₂ gasförmig eingeleitet. [d] Zusatz von 30 Mol-% Hexamethylphosphorsäuretriamid zum Lösungsmittel ist nötig. [e] *N*-Chlorsuccinimid.

Die 1-Chlor-1-alkinylcyclopropane **5** und **7** sind als polyfunktionelle Moleküle nützliche Bausteine für weitere Synthesen. So gelingt an ihnen der Austausch des Chlors gegen andere Substituenten (über die Metallierung von **5**, E = SiMe₃, und anschließende elektrophile Substitution), die Ringöffnung zu Eninen (mit Lewis-Säuren) sowie die Umwandlung in Cyclopropylketone (durch Quecksilber-katalysierte Hydratisierung) und Cyclopropancarbonsäuren (durch Ozonisierung).

Eingegangen am 29. Juni 1981 [Z 963]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 34