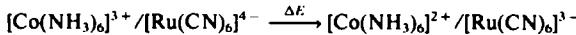


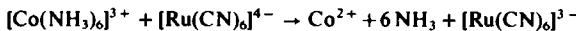
Fig. 1. Absorptionsspektrum von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $c = 2 \cdot 10^{-3}$  mol/L) allein (----) und zusammen mit  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{[Ru}(\text{CN})_6]$  ( $c = 2 \cdot 10^{-3}$  mol/L) (—) in DMSO.



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

Es ist erstaunlich, daß das Absorptionsspektrum des Ionenpaars dem des zweikernigen Komplexes 1 (IT-Bande:  $\lambda_{\max} = 375$  nm,  $\varepsilon = 690$ ,  $\Delta\bar{\nu}_{1/2} = 7980 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[4]</sup> 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<sup>[2]</sup>. Im Ionenpaar sind Co<sup>III</sup> und Ru<sup>II</sup> durch einen Cyanid- und einen Ammoniakliganden getrennt, in 1 nur durch einen Cyanidliganden.

Wird das Ionenpaar bei der Wellenlänge der IT-Bande ( $\lambda = 366$  nm) bestrahlt, so tritt wie beim verbrückten Komplex eine Photoredoxreaktion<sup>[4]</sup> 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

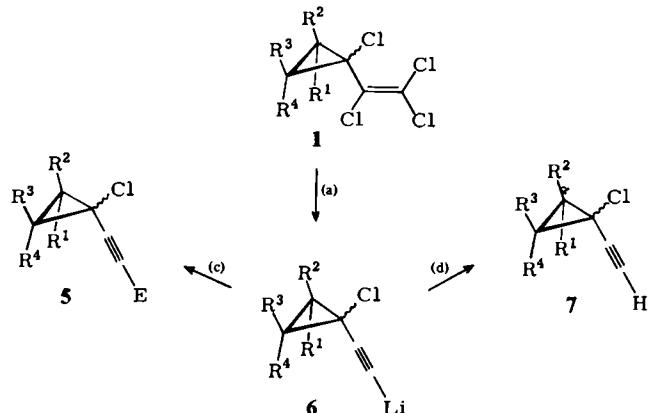
Weit weniger beachtet als Donor-, Acceptor- sowie Vinyl-substituierte Cyclopropane wurden bisher Alkinylcyclopropane<sup>[1]</sup>, obwohl gerade die Kombination von Cyclopropyl- und Alkinylgruppe ein interessantes Potential für Synthesen birgt.

[\*] 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**<sup>[6]</sup> 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**, *Et*<sub>2</sub>O, *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 <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Ausb. [%] [b]
a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	82 (A)
b [a]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	80 (B)
c	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	76 (A)
d	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	82 (B)
e [a]	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	91 (B)
f [a]	H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —		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**.

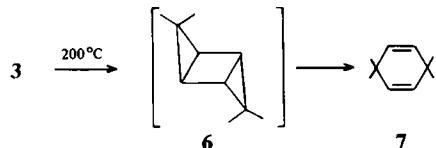
EX	[mol] [a]	E	Fp [°C]	Ausb. [%] [b]
CO <sub>2</sub>	— [c]	COOH	159–161	91 (A)
CICO <sub>2</sub> Me	5	COOMe	—	85 (B)
Me <sub>2</sub> SiCl	1.1	SiMe <sub>3</sub>	68	74 (A, C)
(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	2.5	CH <sub>3</sub>	43	68 (D)
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	1.1	C(OH)(CH <sub>3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

[a] mol EX/mol **1a**. [b] Isolierung: A: Umkristallisation, B: Destillation, C: Sublimation, D: Chromatographie. [c] CO<sub>2</sub> 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 = SiMe<sub>3</sub>, 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

- [4] J. Salaün, F. Bennani, J.-C. Compain, A. Fadel, J. Ollivier, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4129, zit. Lit.  
[5] W. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 92 (1980) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 138; W. Weber, Dissertation, Universität Göttingen 1980.

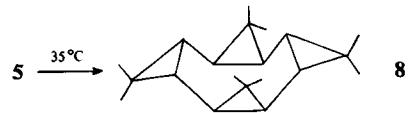


## Palladacycloalkane durch oxidative Kupplung von 3,3-Dimethylcyclopropen mit Palladium(0)-Verbindungen\*\*

Von Paul Binger\*, Holger Michael Büch, Reinhard Benn und Richard Mynott

Übergangsmetall-katalysierte Cyclooligomerisationen von Alkenen verlaufen glatt und in hohen Ausbeuten, wenn die Doppelbindung des Substrats durch Ringspannung aktiviert ist. So wird z. B. 3,3-Dimethylcyclopropen 1 an Palladium(0)-Katalysatoren mit z. T. erheblicher Chemoselektivität cyclooligomerisiert<sup>[2]</sup>. Als Zwischenstufen werden Palladacycloalkane unterschiedlicher Ringgröße diskutiert.

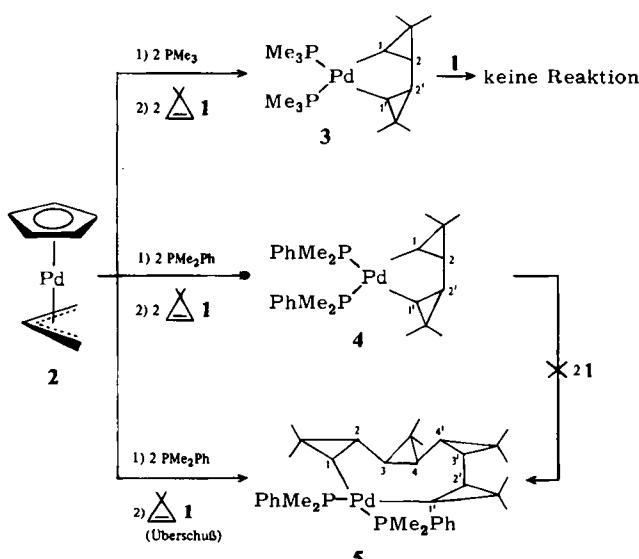
Es gelang nun, in stöchiometrischen Reaktionen fünf- und neungliedrige Palladacycloalkane herzustellen und durch deren thermische Zersetzung einen Katalysecyclus zu simulieren. Die farblosen Palladacycloalkane 3 bis 5 synthetisierten wir aus dunkelrotem ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium 2, dem jeweiligen Phosphan sowie



3 und 4 zersetzen sich in Substanz und unter Inertgas erst ab ca. 170–175°C; 5 zerfällt bereits ab ca. 85°C. In Lösung (Decalin) wird der Kohlenwasserstoffrest aus 3 durch Erhitzen auf 200°C in 4 h vollständig abgespalten; bei 5 erfolgt die reduktive Eliminierung bereits in siedendem Diethylether. Produkte der Thermolyse sind das Cyclohexadien-Derivat 7 bzw. das Cyclotetramer 8<sup>[2,7]</sup>. Vorstufe für 7 sollte das Tricyclohexan-Derivat 6 sein, das sich unter den Reaktionsbedingungen quantitativ in 7 umlagert<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 25. Juni 1981 [Z 951]  
*Angew. Chem. Suppl. 1982*, 153

- [1] P. Binger, M. J. Doyle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1289.  
[2] P. Binger, J. McMeeking, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2372.  
[3] P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, S. Martas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1633.  
[7] P. Binger, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1649.



1 bei –30 bis +20°C in Hexan. 3 bis 5 sind unseres Wissens die ersten Palladacycloalkane, die durch oxidative Kupplung von Alkenen erhalten wurden. Dagegen sind Diligand-palladacyclopentane durch LiCl-Abspaltung gut zugänglich<sup>[3]</sup>.

Mit Trimethylphosphan erhält man nur das Metallacyclopentan-Derivat 3. Mit Dimethylphenylphosphan entstehen in Abhängigkeit vom Verhältnis der Edukte 2 und 1 der Fünfring 4, der Neunring 5 oder (bei 2:1=1:3) ein Gemisch gleicher Teile 4 und 5. Ein Palladacycloheptan-Derivat ist nicht zu gewinnen. Weder 3 noch 4 reagieren mit weiterem 1. 4 und 5 werden offenbar aus der gleichen Vorstufe – möglicherweise einem Zweikernkomplex – gebildet.

[\*] Dr. P. Binger, H. M. Büch, Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

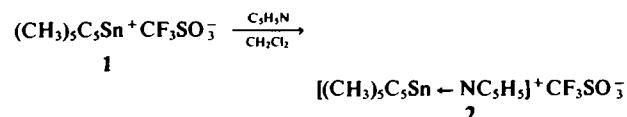
[\*\*] 4. Mitteilung über Metallacycloalkane. Diese Arbeit enthält Teile der Dissertation von H. M. Büch, Universität Kaiserslautern, voraussichtlich 1982. – 3. Mitteilung: [1].

## $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^+$ : Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse\*\*

Von Peter Jutzi\*, Franz Kohl, Carl Krüger, Goithelf Wolmershäuser, Peter Hofmann und Peter Stauffert

Vor kurzem haben wir über den *nido*-Cluster  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}^+$  berichtet<sup>[1,2]</sup>. Die Neigung von  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$  zu kovalenten Kation-Anion-Wechselwirkungen sowie die Existenz kovalenter Spezies  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{CF}_3\text{CO}_2, \text{CCl}_3\text{CO}_2$ )<sup>[3]</sup> sprechen für die Elektrophilie des Zinnatoms im Cluster-Kation. Es ist uns gelungen, ein Addukt dieser Spezies mit einem nucleophilen Neutralliganden zu synthetisieren.

Bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyl-zinn-trifluormethansulfonat 1<sup>[3]</sup> mit Pyridin wird das 1:1-Addukt 2 in großen, farblosen Kristallen erhalten.



[\*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dr. F. Kohl  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Dr. C. Krüger, Dr. G. Wolmershäuser  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Lemkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Prof. Dr. P. Hofmann, P. Stauffert  
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.