

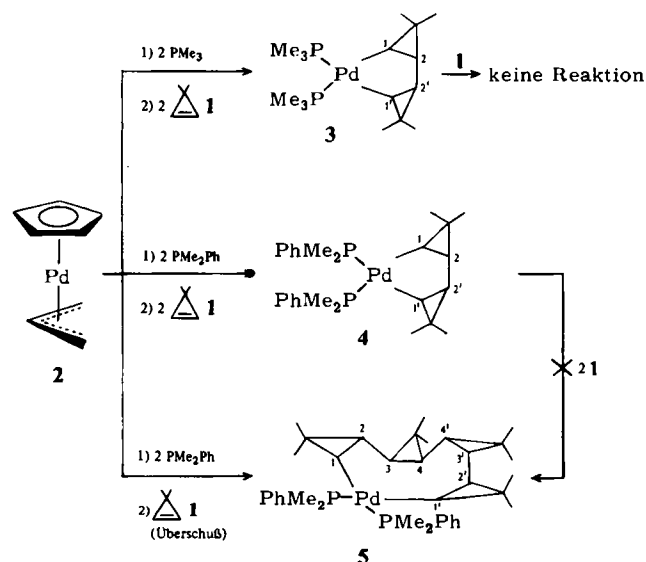
- [4] J. Salaün, F. Bennani, J.-C. Compain, A. Fadel, J. Ollivier, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4129, zit. Lit.
 [5] W. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 92 (1980) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 138; W. Weber, Dissertation, Universität Göttingen 1980.

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 Chemo-selektivität cyclooligomerisiert^[2]. Als Zwischenstufen werden Palladacycloalkane unterschiedlicher Ringgröße diskutiert.

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

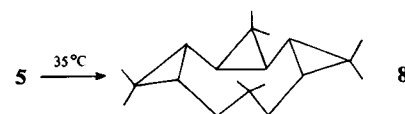
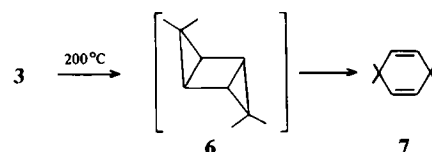


1 bei -30 bis $+20^\circ\text{C}$ in Hexan. 3 bis 5 sind unseres Wissens die ersten Palladacycloalkane, die durch oxidative Kupplung von Alkenen erhalten wurden. Dagegen sind Diligand-palladacyclopentane durch LiCl-Abspaltung gut zugänglich^[3].

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].



3 und 4 zersetzen sich in Substanz und unter Inertgas erst ab ca. $170\text{--}175^\circ\text{C}$; 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^[2,7]. Vorstufe für 7 sollte das Tricyclohexan-Derivat 6 sein, das sich unter den Reaktionsbedingungen quantitativ in 7 umlagert^[7].

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

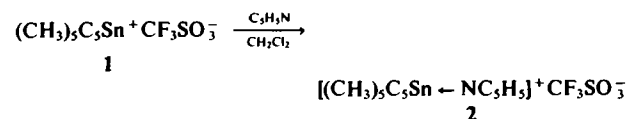
- [1] P. Binger, M. J. Doyle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1289.
 [2] P. Binger, J. McMeeking, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2372.
 [3] P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, S. Martas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1633.
 [7] P. Binger, U. Schuchardt, *Chem. Ber.*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

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

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

Vor kurzem haben wir über den *nido*-Cluster $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}^+$ berichtet^[1,2]. 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 $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}_2$, CCl_3CO_2)^[3] 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 Pentamethylcyclopentadienylzinn-trifluormethansulfonat 1^[3] 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
 Lembeckstraße 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.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **2** (CH_2Cl_2 , ext. TMS) sind die Signale der Pyridinprotonen in 2- und 4-Stellung tieffeldverschoben (relativ zum freien Pyridin); das Singulett der $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$ -Gruppe von **2** ($\delta=2.03$) erscheint gegenüber dem von **1** ($\delta=2.13$) bei höherem Feld. Kryoskopische Molmassenbestimmungen sprechen für den ionogenen Charakter von **1** und **2** in Lösung (Nitrobenzol). Von **2** liegt eine Röntgen-Strukturanalyse^[4] vor (Fig. 1).

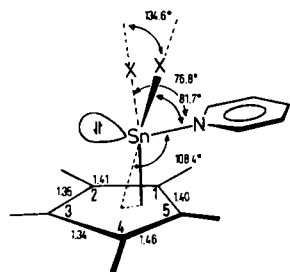


Fig. 1. Struktur von **2** im Kristall ($\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Folgende SnC-Abstände wurden bestimmt: Sn—C1 = 2.426 Å, Sn—C2 = 2.545 Å, Sn—C3 = 2.651 Å, Sn—C4 = 2.578 Å, Sn—C5 = 2.447 Å.

Die gegenüber dem freien Clusterkation^[1,2] zusätzliche Pyridinkoordination führt innerhalb des $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}$ -Gerüsts zu einer Verzerrung in Richtung auf eine dihapto-Struktur. Die Abstände Sn—C_{Ring} sind dabei für C1 und C5 (dem Pyridin benachbart) am kürzesten; wie beim η^5 - $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}^+$ sind die Methylgruppen aus der Ringebene vom Zentralatom weggewandt^[1,2], und zwar um so ausgeprägter, je kürzer der entsprechende SnC-Abstand ist. Nach Modellrechnungen ist die schwache Koordination des Sn-Atoms zu je einem O-Atom zweier Anionen (in Fig. 1 mit X bezeichnet) notwendig, um die unsymmetrische Koordination des Fünfringes zu stabilisieren und einen Base-induzierten Pentamethylcyclopentadienyl-Verlust zu verhindern.

Eingegangen am 4. Juni 1981 [Z 965]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 25

- [1] P. Jutzi, F. Kohl, C. Krüger, *Angew. Chem.* 91 (1979) 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 59.
[2] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.
[3] F. Kohl, P. Jutzi, *Chem. Ber.* 114 (1981) 488.
[4] Kristalldaten: Raumgruppe: monoklin $\text{P}2_1/\text{c}$, $a=8.627(1)$ Å, $b=19.170(2)$ Å, $c=12.024(1)$ Å, $\beta=93.90(1)^\circ$; Lösungsmethode: Schweratom; Gesamtzahl der Reflexe: 6491, davon unbeobachtet: 2975 (2σ); $R=0.047$, $R_w=0.050$; Restdichte: $0.85 \text{ e}/\text{\AA}^3$; anomale Dispersion für Sn und S wurde berücksichtigt, H-Atome am Pyridinring auf gefundenen, an den CH_3 -Gruppen auf berechneten Positionen.

Thermische Umwandlung von 1,3-Cyclooctadien-5-in in Benzocyclobuten – eine neue Isomerisierung auf der C_8H_8 -Hyperfläche**

Von Herbert Meier*, Norbert Hanold und Heinz Kolshorn

Vor einiger Zeit ist die Synthese der ersten hochgespannten cyclischen Enine gelungen^[1]. Der Einbau einer Doppelbindung in Cyclooctin erhöht die geometrische Spannung beträchtlich; beim Einbau von zwei Doppelbin-

dungen ist nochmalige Spannungserhöhung zu erwarten. Figur 1 zeigt die auf der Basis einer vollständigen Geometrieoptimierung nach der MNDO-Methode^[4] berechneten Bildungsenthalpien von 1,3,5-Cyclooctatrien und 1,3-Cyclooctadien-5-in. Beide Moleküle haben als energieärmsten Zustand eine C_1 -Konformation. Bezugssysteme sind *cis*-2-Buten (mit C_{2v} -Symmetrie) und 2-Butin (mit D_{3d} -Symmetrie). Charakteristisch ist der große Unterschied der Hydrierungswärmen im *cyclo*- C_8 - und im C_4 -System (236 bzw. 120 kJ/mol). Der hohe Wert für die Hydrierung des Cyclooctadiens zum Cyclooctatrien geht auf den Abbau der Ringspannung zurück. Die Differenz der Hydrierungswärmen beider Systeme (116 kJ/mol) kann direkt als Maß für die geometrische Ringspannung angesehen werden^[3].

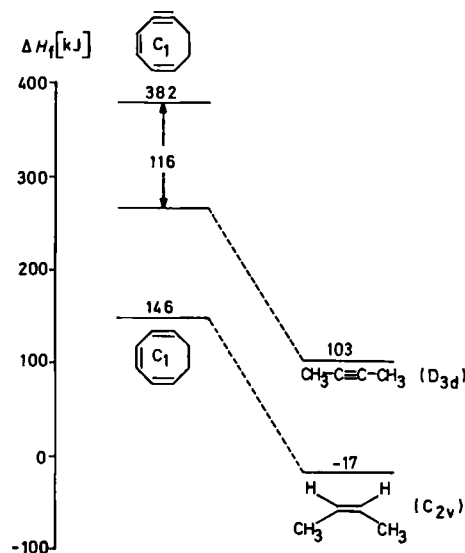
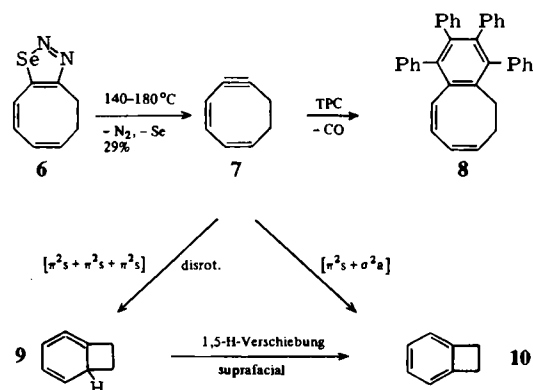


Fig. 1. Vergleich der Hydrierungswärmen von 1,3-Cyclooctadien-5-in und 2-Butin auf der Basis berechneter [4] Bildungsenthalpien ΔH_f .



Zur Gewinnung von 1,3-Cyclooctadien-5-in **7** wurde das Selenadiazol **6** synthetisiert und thermisch fragmentiert. **7** läßt sich z. B. mit Tetracyclon (TPC) zu **8** umsetzen. Beim Versuch, **7** direkt in eine Kühlfalle zu kondensieren, bleiben nur Spuren erhalten; zu unserer Überraschung isolierten wir praktisch ausschließlich Benzocyclobuten **10**. Offensichtlich ist **7** kinetisch viel weniger stabil als das isomere 1,5-Cyclooctadien-3-in^[11]. Die Umwandlung muß sich auf der S_0 -Energiehyperfläche der C_8H_8 -Kohlenwasserstoffe mit einer relativ niedrigen Aktivierungsbarriere vollziehen. Dieses Verhalten erinnert an die Valenztautomerie 1,3,5-Cyclooctatrien \rightleftharpoons Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien^[12], doch ergäbe die analoge Isomerisierung von **7** den extrem gespannten Bicyclus **9**. Als Alternative schlagen wir die Addition der C1—H-Bindung als antarafaciale 2σ -

[*] Prof. Dr. H. Meier, N. Hanold, H. Kolshorn
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

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