

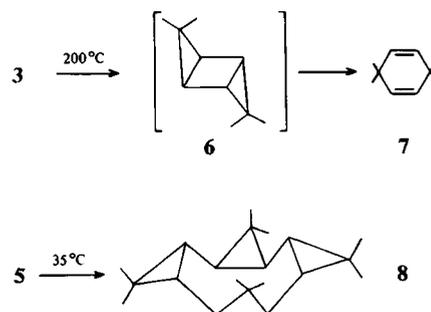
- [4] J. Salaün, F. Bennani, J.-C. Compain, A. Fadel, J. Ollivier, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4129, zit. Lit.  
 [5] W. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 92 (1980) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 138; W. Weber, Dissertation, Universität Göttingen 1980.

## 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 Cycloooligomerisationen 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 cycloooligomerisiert<sup>[2]</sup>. Als Zwischenstufen werden Palladacycloalkane unterschiedlicher Ringgröße diskutiert.

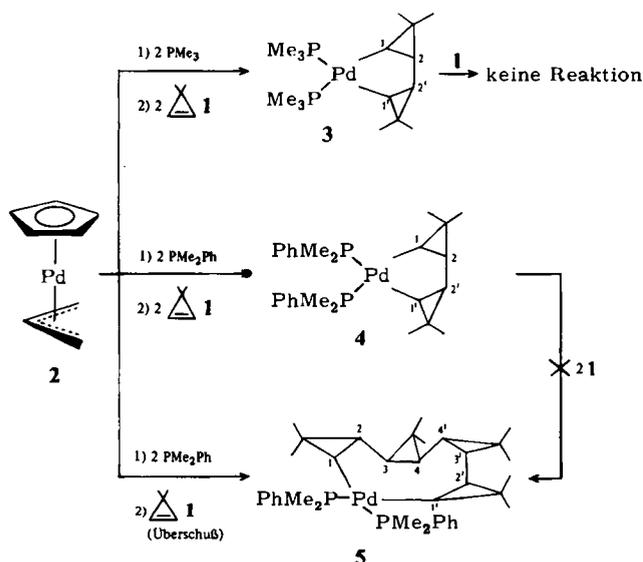
Es gelang nun, in stöchiometrischen Reaktionen fünf- und neungliedrige Palladacycloalkane herzustellen und durch deren thermische Zersetzung einen Katalysezyklus zu simulieren. Die farblosen Palladacycloalkane 3 bis 5 synthetisierten wir aus dunkelrotem ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium 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. B34* (1979) 1289.  
 [2] P. Binger, J. McMeeking, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2372.  
 [3] P. Diversi, G. Ingresso, 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

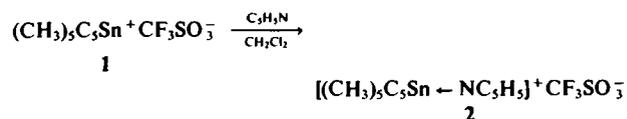
[\*\*] 4. Mitteilung über Metallacycloalkane. Diese Arbeit enthält Teile der Dissertation von H. M. Büch, Universität Kaiserslautern, voraussichtlich 1982. – 3. Mitteilung: [1].

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

Von Peter Jutzi\*, Franz Kohl, Carl Krüger,  
 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<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 Pentamethylcyclopentadienylzinn-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  
 Lembkestraße 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.