

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Synthese und Struktur neuer Cu-Cluster:

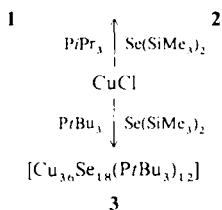
[Cu_{30-x}Se₁₅(PiPr₃)₁₂] (x = 0,1)
und [Cu₃₆Se₁₈(PtBu₃)₁₂]**

Von Dieter Fenske*, Harald Krautscheid und Silke Balter

Silylderivate der Elemente P, As, S, Se und Te reagieren mit Komplexen von Übergangsmetallhalogeniden, die Cyclopentadienyl-, Allyl- oder Phosphanliganden enthalten, unter Bildung von Clusterkomplexen. Bisher wendeten wir dieses Syntheseprinzip sowohl auf elektronenarme (Ti, V) als auch elektronenreiche Übergangsmetalle (Ni, Pd) an^[1]. Wir haben nun überprüft, ob auch Phosphankomplexe der Elemente Cu, Ag und Au mit E(SiMe₃)₂ (E = S, Se) zu metallreichen Komplexen reagieren.

Setzt man beispielsweise [AgCl(PPPh₃)₃] mit E(SiMe₃)₂ um, beobachtet man in organischen Lösungsmitteln die Bildung binärer Silbersulfide und -selenide. Dagegen entstehen bei der Reaktion von [CuCl(PPPh₃)₃], [Cu₂Cl₂(PPPh₃)₃] und [CuCl(PPPh₃)₃] mit Sc(SiMe₃)₂ in THF tiefrothe Lösungen, aus denen schwarze Kristalle ausfallen, die jedoch röntgenamorph sind. Nach den Analysen handelt es sich dabei um metallreiche Verbindungen.

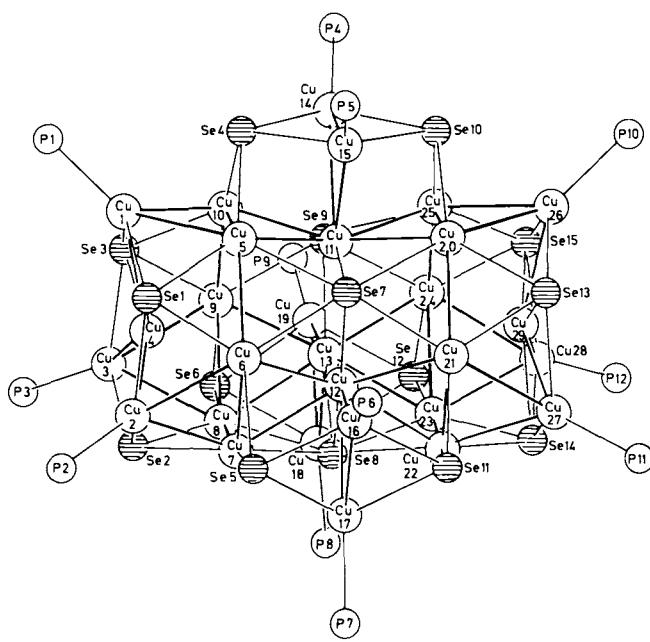
Führt man nun die Reaktion mit CuCl, PiPr₃ und Se(SiMe₃)₂ in Ether durch, bildet sich rasch eine dunkle Lösung, aus der bereits nach wenigen Stunden ein Gemisch aus **1** und **2** kristallisiert, während unter den gleichen Bedingungen aus CuCl, PtBu₃ und Sc(SiMe₃)₂ **3** entsteht^[2].



Normalerweise entstehen bei diesen Umsetzungen mikrokristalline Produkte, die in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle erhält man, wenn die Reaktionstemperatur im Verlaufe mehrerer Tage von –30 °C auf Raumtemperatur erhöht wird. **1** und **2** bilden schwarze (in dünnen Schichten braune)

Kristalle, während Kristalle von **3** braun sind. Erwartungsgemäß sind **1** und **3** diamagnetisch, **2** dagegen paramagnetisch. Die IR-Spektren sind wenig aussagekräftig, da sie nur die für die PiPr₃- bzw. PtBu₃-Liganden charakteristischen Schwingungen enthalten. Zur Klärung der Molekülstrukturen wurden daher an **1**, **2** und **3** Röntgenstrukturanalysen durchgeführt^[3]. Danach sind die Strukturen von **1** und **2** nahezu gleich. Im Gegensatz zu **2** besitzt **1** jedoch ein weiteres Cu-Atom im Zentrum des Moleküls. Eine genaue Strukturbestimmung von **1** wird aber durch eine Fehlordnung der iPr-Gruppen erschwert.

2 enthält im Kristall (Abb. 1) ebenso wie **1** fünf parallele Schichten aus Cu-Atomen und μ₄- bis μ₇-verbrückenden Se-



Schicht 1 2 3 4 5

Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (iPr-Gruppen weggelassen). Cu-Cu-Abstände bis 290 pm eingezeichnet. Wichtige Bindungsängen [pm] und -winkel [°] (Ungenauigkeit ± 0.6 pm bzw. ± 0.2°): 1. Schicht: Cu1-Cu4 260.6 Cu2-Cu2 252.0 Se1-Cu4 247.7 252.3 Cu1-Se1-Cu2 122.1 Se1-Cu4-Se2 119.2 Se1-Cu4-Cu2 60.1. 2. Schicht: Cu9-Cu10 255.5 Cu8-Cu9 267.1 Cu9-Se6 236.5 Cu5-Cu6-Cu7 120.0 Se5-Cu6-Cu5 175.4 Cu6-Se5-Cu7 68.4. 3. Schicht: Cu12-Se8 238.1 Cu12-Cu16 283.2 Cu16-Cu17 271.8 Se7-Cu12-Se8 161.1 Cu11-Se7-Cu12 82.2 Cu16-Cu12-Cu17 57.0 Cu12-Cu16-P6 153.7. Cu-P 223(1). Cu-Cu (zwischen den Schichten): Cu1-Cu5 263.8 Cu2-Cu6 264.1 Cu3-Cu8 266.7 Cu5-Cu11 261.9 Cu9-Cu13 259.7.

Liganden; dementsprechend sind die Cu-Se-Bindungen verschieden lang. Für die μ₄-Se-Liganden Se4–Se6 und Se10–Se12, die die Cu-Atome der 2. und 3. bzw. 3. und 4. Schicht verbrücken, findet man jeweils zwei kurze (1:236–241(1); 2: 236.3–238.8(6) pm) und zwei längere Cu-Se-Bindungen (1:243–252(1); 2: 244.4–249.8(6) pm). Die μ₅-Se-Liganden Se1–Se3 und Se13–Se15 verbrücken die Cu-Atome der 1. und 2. bzw. 4. und 5. Schicht. Dabei findet man jeweils drei lange Bindungen zu den äußeren Schichten (1:250–256(1); 2: 247.7–256.1(6) pm) und zwei kurze Bindungen zu den Cu-Atomen der 2. bzw. 4. Schicht (1:235–241(1); 2: 238.7–241.0(6) pm). Die μ₆-Se-Liganden in **2** und die μ₇-Se-Liganden in **1** (Se7–Se9) wirken als Brücken zwischen den inneren Schichten, mit jeweils zwei kurzen (1:242–252(1); 2: 235.5–240.0(7) pm) und vier langen Cu-Se-Abständen (1:252

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. H. Krautscheid, S. Balter
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert.

261(1); 2: 255.7–261.0(6) pm). Unterschiedlich koordinierte Chalcogenliganden treten auch in anderen Verbindungen auf^[1, 4]; insgesamt sind die Cu-Se-Bindungslängen in 1 und 2 mit denen in binären Kupferseleniden und in den wenigen strukturell gesicherten mehrkernigen Kupferkomplexen mit Se-Liganden wie $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4\text{MoOSe}_3]^{3-}$, $[\text{Cu}_3\text{ClMoSe}_4(\text{PPh}_3)_3]$ und $[\text{Cu}_4(\text{Se}_4)_{2.4}(\text{Se}_5)_{0.6}]^{2-}$ vergleichbar^[5, 6].

Die Strukturen der in 1 und 2 auftretenden Schichten sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Die 3. Schicht ist näherungsweise Spiegelebene, d. h. die 1. und 5. sowie die 2. und 4. Schicht sind nahezu gleich. 2 kann demnach als eine Abfolge von Cu_3Se_3 -Sechsringen (Abb. 2a), Cu_6Se_3 - und Cu_9Se_3 -Ebenen (Abb. 2b, c) beschrieben werden. Die Abweichungen von den besten Ebenen sind dabei niemals größer als 13 pm. Dagegen beträgt die Abweichung von Cu4 und Cu29 aus der Ebene der Cu_3Se_3 -Ringe 41 pm in 2 und 50 pm in 1. Von den 29 Cu-Atomen in 2 (und 30 in 1) sind jeweils zwölf Cu-Atome der Clusterperipherie an PiPr_3 -Gruppen gebunden.

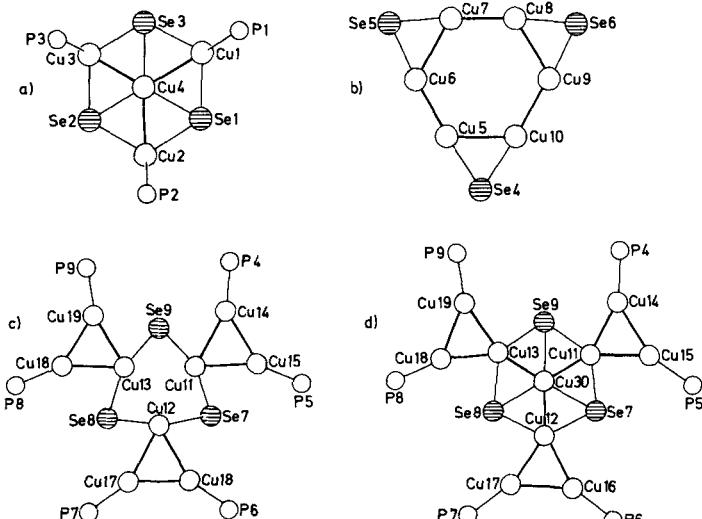


Abb. 2. Strukturen der aus Cu, Se und P gebildeten Schichten in 1 und 2.
a) 1./5. Schicht; b) 2./4. Schicht; c) 3. Schicht in 2; d) 3. Schicht in 1.

Im Unterschied zu 2 enthält 1 ein weiteres Cu-Atom (Cu30) im Clusterzentrum (Abb. 2d), was die Cu-Cu-Kontakte im zentralen Cu_3Se_3 -Ring (Cu11–Cu13, Se7–Se9) stark aufweitet. Sie betragen in 2 310–322 (0.6) pm und in 1 402–414(1) pm^[7], bemerkenswert kurz sind dagegen die Abstände von Cu30 zu Cu11–Cu13 (238–244(1) pm). Obwohl Se und Cu in der Röntgenbeugungsanalyse nicht eindeutig unterscheidbar sind, sind wir sicher, daß es sich bei dem Atom im Clusterzentrum von 1 um ein Cu-Atom handelt, wofür auch die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Diamagnetismus von 1 sprechen. Die Strukturen von 1 und 2 bestehen aus einem Clusterkern von 24 bzw. 23 Cu-Atomen. Zusätzlich sind Cu-Paare (Cu14, Cu15; Cu16, Cu17; Cu18, Cu19) über Se-Brücken an den zentralen Cluster gebunden. Dabei betragen die Abstände von diesen Cu_2 -Paaren zum zentralen Cluster 252–260(1) (1) und 271.4–284.4(5) pm (2). Alle weiteren Cu-Cu-Kontakte liegen im Bereich des Abstandes, den man auch im metallischen Kupfer (256 pm) und in Kupferseleniden gefunden hat^[5].

Abbildung 3 gibt die Struktur von 3 wieder. Danach enthält 3 eine zweizählige Achse und besteht aus einem Cluster von 36 Cu-Atomen, der keine strukturelle Beziehung zu 1 und 2 besitzt.

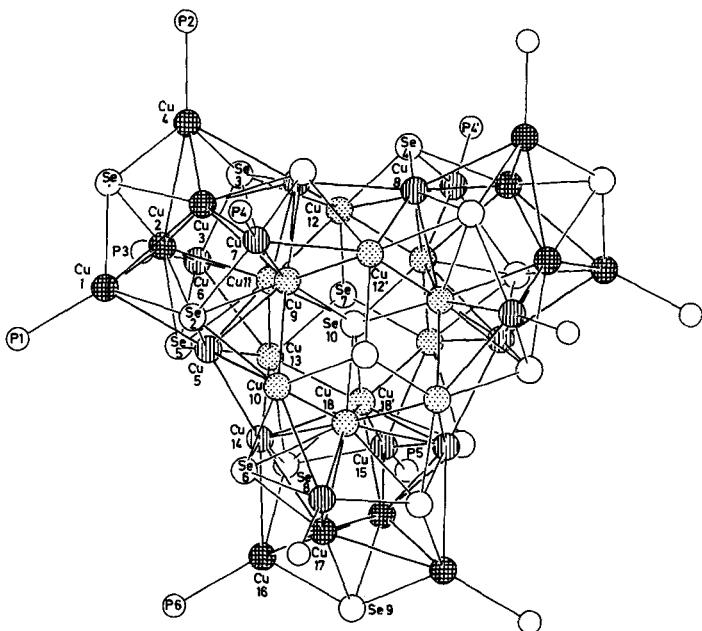


Abb. 3. Struktur von 3 im Kristall ($t\text{Bu}$ -Gruppen weggelassen, Cu-Cu-Abstände bis 290 pm eingezeichnet). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] (Ungenauigkeit ± 0.5 pm bzw. $\pm 0.2^\circ$): Cu1–Cu2 266.4 Cu1–Cu3 288.9 Cu1–Cu5 282.9 Cu2–Cu3 269.1 Cu2–Cu4 286.7 Cu2–Cu5 280.2 Cu2–Cu6 273.3 Cu6–Cu11 264.1 Cu6–Cu13 271.6 Cu9–Cu10 262.2 Cu9–Cu11 281.5 Cu9–Cu12 250.3 Cu9–Cu3 257.5 Cu9–Cu5 252.3 Cu9–Cu7 264.5 Cu9–Cu8 275.6 Cu10–Cu15 271.8 Cu10–Cu18 250.8 Cu10–Cu9 262.2 Cu9–Cu5 266.4 Cu–P 226–230(1) Cu9–Cu10 244.5 Cu11–Se10 243.0 Cu18–Se10 242.4 Cu–Se7–Cu 99.4–100.8 Cu–(μ_4 -Se)–Cu 67.1–73.8, 130.9–131.6 Cu–(μ_5 -Se)–Cu 57.3–69.8, 82.1–89.3, 106.1–137.7 Cu18–Se10–Cu9' 142.5 Cu18–Se10–Cu9 91.2 Cu11–Se10–Cu9 91.1 Cu18–Se10–Cu11 90.8.

Wie in 1 und 2, so findet man auch in 3 μ_3 -(Se7), μ_4 -(Se1, Se9), μ_5 -(Se2–Se6, Se8) und einen μ_6 -Se-Liganden (Se10). Dabei liegen die Cu-Se-Abstände in ähnlichen Bereichen wie in 1 und 2 (Cu–(μ_3 -Se): 237.5(6); Cu–(μ_4 -Se): 235.8–245.3(6); Cu–(μ_5 -Se): 240.0–261.3(6) pm). Die μ_3 -, μ_4 - und μ_5 -Se-Liganden bedecken die Oberfläche des Cu-Clusters. Dagegen ist Se10 im Clusterzentrum von sechs Cu-Atomen trigonal-prismatisch koordiniert (Cu-Se: 243.2(6) pm); die zentrale Einheit des Clusters läßt sich alternativ auch als zwei Cu_6Se_2 -Kuben mit gemeinsamer Ecke (Se10) beschreiben (Abb. 4).

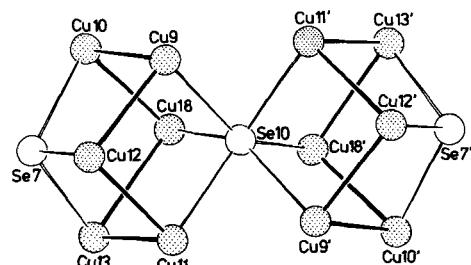


Abb. 4. Zentrale $\text{Cu}_{12}\text{Se}_3$ -Einheit in 3.

Wie Abbildung 3 zeigt, sind an diese Struktureinheit (Cu-Atome gepunktet) zwölf Cu-Atome (gestrichelt: Cu5–Cu8, Cu5'–Cu8', Cu14, Cu15, Cu14', Cu15') gebunden, die über die μ_5 -Se-Liganden mit drei Cu_4 -Einheiten (kariert: Cu1–Cu4, Cu1'–Cu4', Cu16, Cu17, Cu16', Cu17') verknüpft werden. Die zwölf Phosphanliganden sind an Cu-Atome der Clusterperipherie gebunden und bewirken eine völlige Abschirmung des $\text{Cu}_{36}\text{Se}_{18}$ -Clusters. Die an P gebundenen Cu-

Atome (Cu1, Cu4, Cu6, Cu7, Cu15, Cu16) sind jeweils an zwei Se- und drei Cu-Atome gebunden (Cu-Cu: 264–287(1) pm). Für die anderen Cu-Atome findet man dagegen höhere Koordinationszahlen (Cu2, Cu3, Cu5, Cu8: 2 Se und 6 Cu, Cu-Cu: 252.3–288.9(5) pm; Cu9, Cu11, Cu18: 3 Se und 7 Cu, Cu-Cu: 250.2–281.5(5) pm; Cu10, Cu12, Cu13: 3 Se und 4 Cu, Cu-Cu: 250.2–278.1(6) pm).

Die kürzesten Cu-Cu-Abstände beobachtet man im zentralen $\text{Cu}_{12}\text{Se}_3$ -Gerüst. Damit entsprechen sie den Werten, die in anderen mehrkernigen Cu-Komplexen gefunden wurden: $[\text{Cu}(\text{tolyl})\text{NNNNN}(\text{tolyl})]_3$ (235 pm), $[\text{CuMes}]_5$ (245 pm), $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cu}]_4$ (242 pm), $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2\ominus}$ (258 pm), $[\text{Cu}_6(\text{S}_4)_3\text{S}_5]^{2\ominus}$ (270 pm), $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4\ominus}$ (277–295 pm), $[\text{Cu}_4(\text{SPh})_6]^{2\ominus}$ (275 pm), $[\text{Cu}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3)]_{12}$ (274–317 pm)^[8].

Geht man davon aus, daß $\text{Se}^{2\ominus}$ -Liganden vorliegen, tragen die Cluster in 1, 2 und 3 die formale Ladung $\text{Cu}_{30}^{30\oplus}$, $\text{Cu}_{29}^{30\oplus}$ und $\text{Cu}_{36}^{36\oplus}$ ^[7]. Dementsprechend sollten 1 und 3 Kupfer in der formalen Oxidationsstufe I (d^{10} -Konfiguration) enthalten. Obwohl der Beitrag von d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zur Metall-Metall-Bindung umstritten ist, kennt man Beispiele, die zeigen, daß dies von Bedeutung sein kann^[9]. Die in 1–3 gefundenen Cu-Cu-Abstände deuten jedoch nur auf schwache Wechselwirkungen hin.

Die Bildung dieser großen Cu-Cluster ist überraschend. Hinweise auf die Entstehung kleinerer mehrkerniger Komplexe haben wir bisher nicht gefunden. Beispiele für Metallcluster ähnlicher Größe sind von anderen Übergangselementen bekannt. Dazu gehören Clusterkomplexe wie $[\text{Au}_{18}\text{Ag}_{19}\text{Br}_{11}(\text{Pp-Tol}_3)_2]^{2\oplus}$, $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{n\ominus}$, $[\text{Pd}_{38}(\text{CO})_{28}(\text{PEt}_3)_2]$ und $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]^{10\ominus}$.

Kürzlich berichteten Steigerwald et al. über die Umsetzung von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ mit $\text{PEt}_3\text{Te}^{11+}$. Dabei entsteht je nach Reaktionsbedingungen $[\text{Ni}_9\text{Te}_6(\text{PEt}_3)_8]$ und $[\text{Ni}_{20}\text{Te}_{18}(\text{PEt}_3)_{12}]$ oder NiTe_x . In Übereinstimmung damit finden wir, daß 1–3 bei Temperaturen unter 20 °C in guten Ausbeuten (60%) gebildet werden. Bereits bei Temperaturen über 100 °C entsteht dagegen quantitativ ein binäres Kupferselenid unbekannter Struktur.

Eingegangen am 15. März 1990 [Z 3858]

- [1] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachganei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1277; D. Fenske, H. Fleischer, C. Persau, *ibid.* 101 (1989) 1740 bzw. 28 (1989) 1665; D. Fenske, A. Hollnagel, *ibid.* 101 (1989) 1412 bzw. 28 (1989) 1392; P. G. Maué, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1213; *ibid.* B 44 (1989) 531.
- [2] Arbeitsvorschriften: 1 und 2: 0.4 g (4 mmol) CuCl werden in 50 mL Ether suspendiert. Nach Zugabe von 1.5 mL (8 mmol) Pr_3N geht das CuCl in Lösung. Versetzt man nun bei 0 °C mit 0.5 mL (2 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$, so färbt sich die Lösung dunkelbraun. Innerhalb von 2 d fällt ein Gemisch von 1 und 2 in Form von schwarzen Kristallen aus, die aufgrund ihres Habitus voneinander getrennt werden können (Ausbeute 60%). Korrekte Elementaranalysen. 3: 0.4 g (4 mmol) CuCl werden in 50 mL THF suspendiert und mit 1 mL (4 mmol) PbBu_3 versetzt. Bei –30 °C gibt man 0.5 mL (2 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ zu, im Verlaufe mehrerer Tage wird auf Raumtemperatur erhöht. Aus der braunen Lösung fallen braune Kristalle von 3 aus (Ausbeute 30%).
- [3] Röntgenstrukturanalysen: Stoe Stadi IV, MoK_α , empirische Absorptionskorrektur; Datensammlung und Verfeinerung: ω -Scan; Cu, Se, P anisotrop, C isotrop. 1 (aus Diethylether): Gitterkonstanten (200 K): $a = 1998.6(8)$, $b = 1898.2(7)$, $c = 2367.7(10)$ pm, $\alpha = 89.80(3)$, $\beta = 93.86(4)$, $\gamma = 92.05(4)$ °, $V = 8956 \cdot 10^6$ pm³; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 64.9$ cm^{−1}. Profilanalyse, $2\theta_{\max} = 45^\circ$, 25 400 Reflexe, davon 10 895 mit $I > 2\sigma(I)$, 854 Parameter, $R_1 = 0.12$; $R_2 = 0.10$. Der schlechte R-Wert ist die Folge einer Fehlordnung der $i\text{Pr}$ -Gruppen. 2 (aus Diethylether): Gitterkonstanten (190 K): $a = 2396.6(13)$, $b = 2624.9(12)$, $c = 2831.4(12)$, $\beta = 91.80(4)$, $V = 17804 \cdot 10^6$ pm³. Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 65.2$ cm^{−1}. Profilanalyse, $2\theta_{\max} = 45^\circ$, 23 251 Reflexe, davon 11 875 mit $I > 2\sigma(I)$, 937 Parameter, $R_1 = 0.081$, $R_2 = 0.073$. 3 (aus THF): 3 kristallisiert mit sechs Molekülen THF pro Formeleinheit aus. Gitterkonstanten

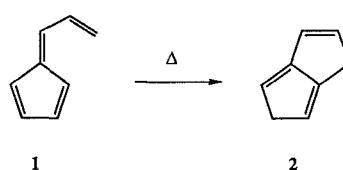
(200 K): $a = 2117.4(12)$, $b = 3593.2(13)$, $c = 3059.2(6)$ pm, $\beta = 89.22(2)$ °, $V = 23 273 \cdot 10^6$ pm³. Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 59.7$ cm^{−1}. Profilanalyse, $2\theta_{\max} = 48^\circ$, 19 243 Reflexe, davon 11 430 mit $I > 2\sigma(I)$, 631 Parameter, $R_1 = 0.063$, $R_2 = 0.060$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54560, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56; D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 803.
- [5] R. D. Heyding, R. McLaren Murray, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 841.
- [6] A. Müller, U. Wienbörker, M. Penk, *Chimia* 43 (1989) 50; J. Cusick, M. L. Scudder, D. C. Craig, I. G. Dance, *Polyhedron* 8 (1989) 1139.
- [7] Die Strukturverfeinerung von 2 ergibt im Clusterzentrum eine Restelektronendichte von etwa 6–8 Elektronen. Zur Zeit können wir keine Aussage darüber machen, welches Atom eingelagert worden ist.
- [8] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 409; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1156; J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *ibid.* 1973, 475; H. Hartl, F. Mahdjouri-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 378; G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984 314; P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 311; I. G. Dance, J. C. Calabrese, *Inorg. Chim. Acta* 1976, L 41; D. Coucouvanis, C. N. Murphy, S. K. Kanodia, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2993; E. Block, M. Gernon, H. Kang, S. Liu, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1031.
- [9] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7077; R. Mason, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 50 (1973) 53; P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187; C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.*, im Druck; K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2120.
- [10] B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang, *Angew. Chem.* 99 (1987) 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 897; A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *ibid.* 97 (1985) 708 bzw. 24 (1985) 697; E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 218; G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3634; J. P. Fackler, C. J. McNeal, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6434.
- [11] J. G. Brennan, T. Siegrist, S. M. Stuczynski, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9240.

Gasphasenthermolyse von 6-Cyclopropyl- und 6-Oxiranypentafulvenen: neue Wege zu Dihydroindenonen und Vinylcyclopentadienen**

Von Axel G. Griesbeck*, Karl Peters, Eva-Maria Peters und Hans Georg von Schnering

Der elektrocyclische Ringschluß von 6-Vinylpentafulvenen 1^[1] durch Gasphasenthermolyse ist ein effizienter und flexibler Weg zu 1,5-Dihydropentalenen 2^[2]. Wir haben nun die $[\pi^6 + \sigma^2]$ -Variante untersucht, die einen Weg zu den ho-



1 → 2

[*] Dr. A. G. Griesbeck

Institut für Organische Chemie
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dr. K. Peters, E.-M. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] A. G. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.