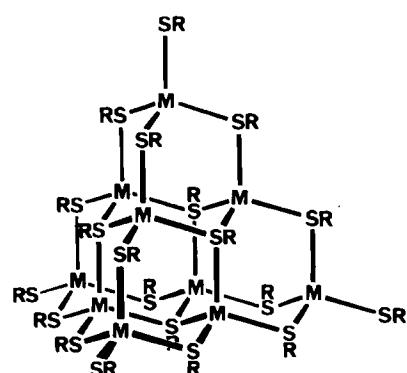


$\text{Cd}_4(\mu\text{-SPh})_6\text{Cd}_4(\mu\text{-SPh})_{12}$ 1

Abb. 1. Polyadamantanartiges Gerüst von kristallinem $\text{Cd}(\text{SPh})_2$, 1 (ohne Phenylgruppen). Graue Kreise: S, weiße Kreise: Cd. Die Blickrichtung weicht um 3° von der Richtung der c -Achse ab. Mittlere Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] (S-Brücken in den Käfigen: S^b ; zwischen den Käfigen: S^a): Cd-S^a 2.543, Cd-S^b 2.530; $\text{S}^b\text{-Cd-S}^b$ 109.2, $\text{S}^b\text{-Cd-S}^a$ 109.6, $\text{Cd-S}^b\text{-Cd-S}^a$ 108.8, $\text{Cd-S}^a\text{-Cd}$ 136.0.

wandten Verbindungen^[5]. Die Struktur von 1 ist jedoch bei Komplexen mit organischen Liganden ohne Beispiel; die Phenylgruppen zwischen den Käfigen bewirken die „Offenheit“ der Struktur und die Größe der Translation entlang der c -Achse (fast 21 Å). Zweidimensionale, nichtmolekulare, polyadamantanartige Strukturen kommen auch in den Metallchalkogeniden KInSe_2 , TiGaSe_2 und $\text{Ag}_3\text{B}_5\text{S}_9$ vor^[6].

Obwohl 1 erst bei 340°C schmilzt, löst es sich sehr gut in DMF (etwa 1.3 g/mL bei Raumtemperatur). Das ^{113}Cd -NMR-Spektrum (66.6 MHz, natürliche Isotopenhäufigkeit, Standard 0.1 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) von 1 in DMF zeigt ein temperaturabhängiges Signal; bei $T = 220, 240, 260\text{ K}$ wurden $\delta(^{113}\text{Cd}) = 593, 588, 578$ und $\nu_{1/2} = 150, 275, 1350\text{ Hz}$ gemessen. Das Signal verbreitert sich mit steigender Temperatur und ist oberhalb 300 K nicht mehr erkennbar. Die chemische Verschiebung der Spezies, die bei diesen tiefen Temperaturen in einem sich langsam einstellenden Gleichgewicht überwiegt, ähnelt der des adamantanartigen Käfigs $[\text{Cd}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$ ($\delta = 586$ bei 260 K)^[7,8] und ist damit konsistent, daß Cd^{2+} in 1 nur von PhS^- koordiniert ist^[9].



tetrahedro- $(\mu_3\text{-SPh})_4$ -octahedro- Cd_6 -pseudo-icosahedro- $(\mu\text{-SPh})_{12}$ -tetrahedro- $(\text{CdSPh})_4$ 2

Abb. 2. Strukturvorschlag für $\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{20}$ 2, das beim Lösen von 1 in DMF entsteht.

Wir nehmen an, daß beim Auflösen von 1 in DMF die molekulare Spezies $\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{20}$ 2 mit tetraadamantoider Struktur entsteht (Abb. 2).

Die Struktur von 2 ist bereits anhand der Struktur von $[\text{S}_4\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{10}]^{4-}$ ^[10] postuliert worden; Störungen durch die großen Phenylgruppen sind nicht zu befürchten. Die Linienbreite im ^{113}Cd -NMR-Spektrum von 2 bei 220 K ist zu groß, um die unterschiedlich koordinierten Cd-Atome $[(\mu_3\text{-SPh})_2(\mu\text{-SPh})_2\text{Cd}$ und $(\mu\text{-SPh})_3\text{CdSPh}$] unterscheiden zu können oder eine skalare Cd-Cd-Kopplung zu erkennen^[7,8]. Die einfache Aggregation der Käfige in 1 unter Bildung von 2-Molekülen kann jedoch nicht ausreichen, um die Löslichkeit von 1 in inerten Solventien zu erklären; andere Spezies im Gleichgewicht enthalten vermutlich koordiniertes DMF und ergeben ^{113}Cd -NMR-Signale bei viel höherem Feld.

Eingegangen am 9. Oktober,
veränderte Fassung am 22. November 1985 [Z 1490]

- [1] I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3445.
- [2] I. G. Dance, *Polyhedron*, im Druck.
- [3] Farblose Kristalle, $P2_12_12_1$, $a = 15.490(2)$, $b = 15.626(2)$, $c = 20.803(3)$ Å, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\mu = 20.13\text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{refr.}} = 1.77$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.74\text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, 3475 Reflexe von 4884 gemessenen beobachtet, $R = 0.03$, $R_w = 0.035$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [4] Ohne Berücksichtigung der Phenylsubstituenten ist die Kristallstruktur pseudo-tetragonal ($P4_22_2$).
- [5] M. O'Keefe, B. G. Hyde, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 2923.
- [6] B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 113.
- [7] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6436.
- [8] I. G. Dance, J. K. Saunders, *Inorg. Chim. Acta* 96 (1985) L71.
- [9] Die bisher einzige Liganden, bei denen $\delta(^{113}\text{Cd}) > 580$ ist, sind S^{2-} [8] und Alkanthiolat: G. K. Carson, P. A. W. Dean, M. J. Stillman, *Inorg. Chim. Acta* 56 (1981) 59. Zusatz kleiner Anteile Cl^- zu 1 gibt Spezies mit $(\mu\text{-SPh})_2\text{CdCl}$ -Koordination und Signalen bei $\delta = 563$ (260 K).
- [10] I. G. Dance, A. Choy, M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6285.

Ferrocen-modifizierte Polypyrrolfilme durch elektrochemische Copolymerisation**

Von Alfred Haimerl und Andreas Merz*

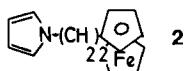
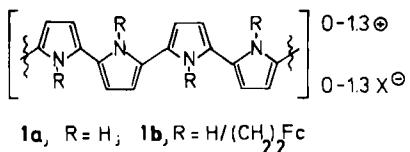
Polypyrrol lässt sich leicht durch anodische Oxidation von Pyrrol als Film auf geeigneten Elektroden darstellen^[1]. Seine Eigenschaften – es lässt sich reversibel mit ca. einer Elementarladung pro 3–4 Monomereinheiten oxidativ aufladen und ist im Potentialbereich von ca. -0.2 bis $+1.0\text{ V}^{[2]}$ elektrisch leitfähig – machen es wie Polyacetylen zu einem technologisch interessanten Material^[3]. Wir beschäftigen uns mit seinem Einsatz zur Modifizierung von Elektroden für die organische Elektrochemie.

Die Struktur des Polymers ist noch nicht befriedigend geklärt. Da sich aber auch am N-Atom^[4] und in 3,4-Stellung^[5] substituierte Pyrrole polymerisieren lassen, muß man annehmen, daß die Pyrroleinheiten über die 2,2'-Positionen verknüpft werden und daß dem Polymer somit zumindest Teilstrukturen der Formel 1a zukommen müssen^[6].

Die Struktur 1a legt nahe, die Eigenschaften des Polypyrrolfilms durch Substitution am N-Atom zu beeinflus-

[*] Prof. Dr. A. Merz, Dipl.-Chem. A. Haimerl
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.



sen. Um die elektrochemischen Charakteristika von Polypyrrolfilmen zu modifizieren, ist es am besten, redoxaktive Substituenten einzuführen, deren Redoxpotential im Bereich der Leitfähigkeit des Polymers liegt. Wir haben *N*-(2-Ferrocenylethyl)pyrrol **2** hergestellt^[7] und sein elektrochemisches Verhalten untersucht. Das Cyclovoltammogramm von **2** (Abb. 1a) zeigt bei +0.38 V eine reversible Oxidation des Ferrocen-Redoxsystems^[8] und bei +1.40 V eine irreversible Oxidation des Pyrrolteils; dieser Peak ist um +250 mV gegenüber dem entsprechenden beim unsubstituierten Pyrrol verschoben. Bei wiederholtem „Durchfahren“ des Potentialbereichs erfolgt keine durch Filmbildung hervorgerufene Änderung des Voltammogramms wie bei Pyrrol (Abb. 1b). Die elektrochemische Polymerisation von **2** ist auch nicht durch Elektrolyse unter Potential- oder Stromdichtekontrolle zu erreichen.

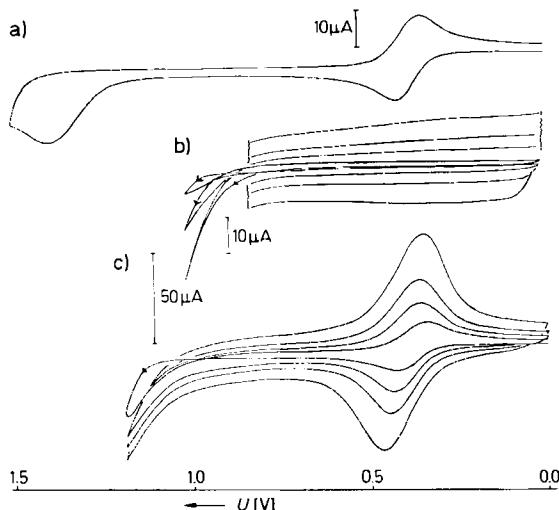


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von **2**, Pyrrol und einer Mischung von beiden. 0.1 M [Bu₄N][ClO₄]/CH₃CN; Durchlaufgeschwindigkeit 50 mVs⁻¹; Pt-Scheibe von 0.03 cm². a) 7 · 10⁻⁴ M **2**; b) 7 · 10⁻⁴ M Pyrrol (1., 2., 3., 8., 14. und 24. Durchlauf); c) 7 · 10⁻⁴ M **2** + 7 · 10⁻⁴ M Pyrrol (1., 5., 10. und 20. Durchlauf).

Ferrocenhaltige Polypyrrolschichten **1b** lassen sich aber durch Copolymerisation von **2** mit Pyrrol herstellen^[9]. Abbildung 1c zeigt die Entwicklung dieser Elektrodendeckschichten während der kontinuierlichen Cyclovoltammetrie einer 1:1-Lösung von **2** und Pyrrol. Die aufeinanderfolgenden Kurven demonstrieren das Wachsen des Polypyrrolfilmes, erkennbar, wie in Abbildung 1b, an der einem kapazitiven Strom ähnlichen Verbreiterung des Voltammogramms, und die Zunahme der Ferrocenbelegung. Die Kurve des ersten Durchlaufs zeigt den Peak der irreversiblen Oxidation von Pyrrol. Das dabei gebildete Pyrrol-Radikalkation dient offensichtlich als Initiator der Polymerisation; durch Addition an Pyrrol oder **2** wird die Polymerisation eingeleitet^[5, 10]. Das Radikalkation von **2** kann anscheinend nicht als Initiator fungieren^[11]. Die zu-

letzt aufgenommene Kurve von Abbildung 1c wird nach Herausnehmen der Elektrode aus der Polymerisationslösung in reinem Lösungsmittel annähernd reproduziert. Bessere Schichten erhält man durch Copolymerisation bei kontrollierter Stromdichte mit [Bu₃NH][PhSO₃] als Leitsalz^[12]. Das Cyclovoltammogramm in Abbildung 2 demonstriert auch die reversible, vollständige Entladung des Polypyrrolfilms^[13].

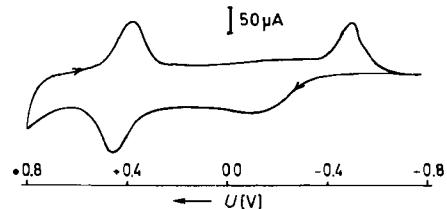


Abb. 2. „Steady-state“-Cyclovoltammogramm einer Schicht von **1b** auf einer Pt-ScheibenElektrode; Bedingungen siehe Legende zu Abbildung 1. Be- schichtungslösung: je 0.05 M Pyrrol und **2** in 0.1 M [Bu₃NH][PhSO₃]/CH₃CN + 1% H₂O; galvanostatisch 40 mA cm⁻² für 5 s).

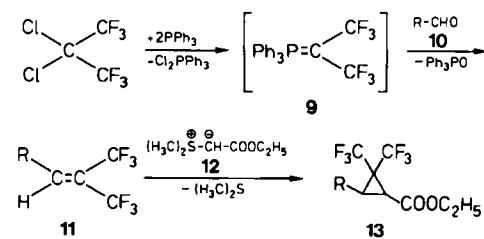
Die Ferrocen-haltigen Polypyrrolschichten **1b** können als Modellsubstanz für modifizierte Polypyrrole auf der Basis *N*-substituierter Pyrrolmonomere dienen. Eine Anwendung als salzbrückenfreie Referenzelektrode^[14] für nicht-wäßrige Lösungsmittel zeichnet sich schon jetzt ab: Ein mit **1b** beschichteter Platindraht kann bei einem Potential von +0.38 V auf ein 1:1-Verhältnis von Ferrocen und Ferrocenium-Ionen in der Polymerschicht gebracht werden. Als „stromlose“ Referenzelektrode in einer Dreielektrodenanordnung behält er dieses Potential in Acetonitril während einer mehrstündigen Messung bei. Beim Lagern an der Luft findet allerdings ein beträchtlicher Potentialdrift in negativer Richtung statt, was einer Abnahme des Gehalts an Ferrocenium-Ionen entspricht^[15]. Durch Verbesserung der Beschichtungstechnik und Ermittlung optimaler Lagerungsbedingungen erscheint die Entwicklung einer praktisch verwendbaren Referenzelektrode möglich.

Eingegangen am 11. Oktober 1985 [Z 1493]

- [1] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 635; R. A. Bull, F. Fan, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1009; E. M. Gennies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.* 149 (1982) 33.
- [2] Alle Potentiale sind auf die gesättigte Kalomelelektrode (SCE) bezogen.
- [3] H. Naarmann, *Angew. Makromol. Chem.* 109/110 (1982) 29; A. Merz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 30 (1982) 16; R. Noufi, *Appl. Phys. Commun.* 3 (1983) 33.
- [4] A. F. Diaz, A. Martinez, K. K. Kanazawa, *J. Electroanal. Chem.* 130 (1981) 181.
- [5] T. Lee, US-Pat. 4487667; siehe auch *Chem. Abstr.* 102 (1985) 174999.
- [6] A. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawardena, D. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 229.
- [7] **2**: goldgelbe Blättchen, Fp = 101–102°C, dargestellt aus dem Tosylat von 2-Ferrocenylethanol und Pyrrol-kalium.
- [8] E_{1/2} für Methylferrocen beträgt im gleichen System +0.36 V: C. P. Andrieux, A. Merz, J.-M. Saveant, R. Tomaghoghi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1957.
- [9] M. V. Rosenthal, T. A. Skotheim, A. Melo, M. I. Floris, *J. Electroanal. Chem.* 185 (1985) 297. In dieser Arbeit wird über ein Pyrrol-*N*(*p*-Nitrophenyl)pyrrol-Copolymer berichtet, das naturgemäß keine zusätzliche Redoxaktivität im Leitfähigkeitsbereich zeigt.
- [10] Heinze et al. postulieren die Kupplung von Radikalkationen als polymerisationsinitierenden Schritt. Sollte **2** nach diesem Mechanismus einge- baut werden, so müßte dies über eine homogene Redoxdisproportionierung erfolgen. J. Heinze, K. Hinkelmann, M. Dietrich, J. Mortensen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, im Druck.

- [11] Im Gegensatz zu diesem Ergebnis wurde von anderer Seite über die direkte anodische Polymerisation zweier *N*-substituierter Pyrrollderivate mit noch voluminöseren Resten berichtet: G. Bidan, A. Deronzier, J. C. Moutet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1185; G. Bidan, A. Deronzier, J. C. Moutet, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 501.
- [12] H. Naarmann, G. Koehler, J. Schlag, DOS 3226278 (BASF); siehe auch *Chem. Abstr.* 100 (1984) 93 546 d.
- [13] Die so hergestellten, schwarzen, in dünner Schicht violetten, modifizierten Polypyrolofilme haften fest und sind sehr gut reproduzierbar.
- [14] Das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar wurde von der IUPAC als weitgehend solvensunabhängiges Bezugssystem empfohlen: G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 127; Bard et al. schlugen eine ähnliche Elektrode auf der Basis von Polyvinylferrocen vor: P. J. Peerce, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 108 (1980) 221.
- [15] M. Sato, T. Yamada, A. Nishikama, *Chem. Lett.* 1980, 925.

$12^{[12]}$ in β -Stellung an 11a-c addiert. Anschließende γ -Eliminierung von Dimethylsulfid führt in 42–84proz. Ausbeute zu den Verbindungen $13\text{a-c}^{[5]}$. Dabei überwiegt in allen Fällen die *trans*-Konfiguration mit ca. 90–95%.



10, 11, 13	R	
a	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}$	$13\text{a} = 2\text{b} \rightarrow 2\text{a}$
b	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHCl}$	$13\text{b} \rightarrow 3\text{a}$
c	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}$	$13\text{c} \rightarrow 7\text{b}$

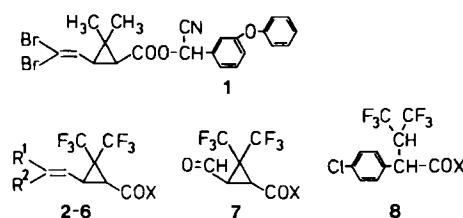
Synthese von Bis(trifluormethyl)-Analoga der Pyrethroide**

Von Helmut Mack und Michael Hanack*

Professor Hans Jürgen Bestmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch systematische Strukturvariationen der Wirksubstanzen des natürlichen Pyrethrums^[1] ist es in den letzten 15 Jahren gelungen, hochwirksame und vor allem photostabile Pyrethroide, z. B. Decamethrin 1^[2], zu entwickeln. Die Strukturänderungen wurden bevorzugt an der Esterkomponente und an der Seitenkette vorgenommen^[3]. Fast alle synthetisierten Pyrethroide enthalten zwei geminale Methylgruppen am Cyclopropanring, da diese die insektizide Wirksamkeit entscheidend beeinflussen^[4].

Wir haben jetzt erstmals die Pyrethroide 2–6 mit zwei Trifluormethylgruppen, den entsprechenden Caronaldehyd 7 und das Fenvalerat-Analogon 8d synthetisiert^[5,6].

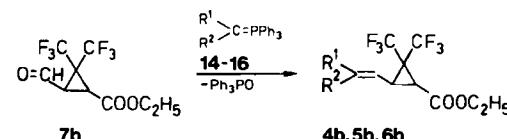


R ¹	R ²	2–8	X
2	Cl	a	OH
3	CH ₃	b	OC ₂ H ₅
4	Br	c	Cl
5	CF ₃	d	O–CH(CN)–3-C ₆ H ₄ –O–C ₆ H ₄ –
6	{Cl, CF ₃ }		

Mit unserer neuen Methode^[5] zur Herstellung des Wittig-Reagens 9^[7] lassen sich die als Zwischenprodukte eingesetzten geminalen 1,1-Bis(trifluormethyl)olefine 11a–c auf einfachem Weg in 61–83proz. Ausbeute synthetisieren. Durch Umsetzung des leicht zugänglichen 2,2-Dichlor-heptafluorpropans^[8] mit Triphenylphosphoran erhält man direkt das thermisch instabile Phosphor-ylid 9. Dieses wird *in situ* erzeugt und sofort mit den Aldehyden 10a^[9], 10b^[10] und 10c^[11] zu den neuen Olefinen 11a–c^[5] umgesetzt. In Analogie zur Michael-Reaktion wird das Schwefel-ylid

Aus dem Ester 13a (\equiv 2b) entsteht durch alkalische Hydrolyse die Carbonsäure 2a (Ausbeute 94%); desgleichen wird aus dem Ester 13b im Eintopfverfahren unter alkalischen Bedingungen die Carbonsäure 3a (Ausbeute 91%) gewonnen. Durch Acetalspaltung von 13c mit Säure entsteht der Hexafluorcaronaldehyd 7b in 93proz. Ausbeute.

7b ist die zentrale Zwischenstufe bei der Synthese substituierter 3-(1-Alkenyl)-2,2-bis(trifluormethyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester. Durch Umsetzung von 7b mit den Phosphoranen 14^[13], 15^[5] und 16^[14] lassen sich die Pyrethroidester 4b, 5b bzw. 6b in 43–95proz. Ausbeute synthetisieren^[5], welche sich durch saure Hydrolyse in die Pyrethroidsäuren 4a, 5a bzw. 6a überführen lassen.



R ¹	R ²
4, 14	Br
5, 15	CF ₃
6, 16	{Cl, CF ₃ }

Die mit Sulfinylchlorid aus 2a und 3a erzeugten Säurechloride 2c bzw. 3c werden mit 2-Hydroxy-2-(3-phenoxy-phenyl)acetonitril^[15] zu den Pyrethroiden 2d und 3d umgesetzt.

Auch für die Synthese des Hexafluor-fenvalerats 8d wurde ein einfacher Weg gefunden. 4-Chlorbenzaldehyd reagiert mit dem Phosphoran 9^[5] zum Bis(trifluormethyl)olefin 17. Durch Addition von Blausäure unter basischen Bedingungen entsteht das Nitril 18 (68% Ausbeute bezogen auf den Umsatz). Als HCN-Lieferant dient 2-Hydroxyisobutyronitril. Nach der sauren Hydrolyse von 18 wird über die Carbonsäure 8a (94% Ausbeute) in Analogie zu 2d das Fenvalerat-Analogon 8d erhalten. Alle neuen

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dr. H. Mack
Institut für Organische Chemie der Universität,
Lehrstuhl für Organische Chemie II
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] H. M. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

