

- [3] J.-H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 431–439; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7400–7402; J.-H. Liao, J. Li, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2658–2670.
- [4] C. C. Raymond, P. K. Dorhout, S. M. Miller, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2703–2704.
- [5] R. S. Laitinen, P. Pekonen, R. J. Suontamo *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 1–62.
- [6] M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223–226; M. G. Kanatzidis, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 161–195.
- [7] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 490–491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 450–451.
- [8] R. K. McMullen, D. J. Prince, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1749–1753.
- [9] M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4667–4669.
- [10] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1397–1401.
- [11] Eine neue polytype Form von $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{S}_{13}]$ hat eine monokline Zelle: Pm ; $a = 5.694(2)$, $b = 18.907(7)$, $c = 9.899(4)$ Å, $\beta = 106.47(3)^\circ$.
- [12] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{Se}_3$ wurde aus den Elementen in flüssigem Ammoniak hergestellt. Durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde ein kongruenter Schmelzpunkt bei 330°C ermittelt; das neue Salz ist also phasenrein. Chemisch verknüpfte Reduktions-/Oxidationswellen traten bei -0.74 und -0.17 (gegen SHE) auf.
- [13] S. Licht, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2971–2975.
- [14] S. Licht, F. Forouzan, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1546–1551.
- [15] Kristallstrukturanalyse an einem schwarzen, hexagonalen Plättchen von **1**: trigonal, $P\bar{3}c1$, $a = b = 10.207(1)$, $c = 28.351(3)$ Å, $V = 2558.0(4)$ Å³, $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.288 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2300$. An einem Siemens-P4-Diffraktometer (23°C , $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) wurden 3673 Reflexe gesammelt (θ -2 θ -Scans, 4.6 – 50° , 2θ -Bereich), $m = 12.76 \text{ mm}^{-1}$; semiempirische Absorptionskorrektur durch θ -Scans. Mit 1496 unabhängigen Reflexen ($R_{\text{int}} = 0.0649$, 1103 , $I \geq 2\sigma(I)$) wurden mit dem Verfeinerungsprogramm SHELX-93 [16] 83 Parameter verfeinert; $|F^2|$: $R_1 = 0.0401$, $R_{w2} = 0.0975$, $\text{GOF} = 1.005$. Die beiden Chalcogen-Positionen Q3 und Q4 wurden jeweils auf zwei unterschiedliche, jedoch voneinander abhängige Positionen verfeinert, und zwar unter Annahme der entsprechenden Bindungslängen von Se und S. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59064 angefordert werden.
- [16] G. M. Sheldrick, in Vorbereitung.
- [17] M. Schmidt, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 964–965.
- [18] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 313–317.
- [19] J. Weiss, W. Bachtler, *Z. Naturforsch. B* **1973**, *28*, 523–524; R. Steudel, R. Laitinen, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 177–198; R. Steudel, M. Pridöhl, H. Hartl, I. Brüdgam, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1589–1596.
- [20] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, New York, **1984**, S. 887.
- [21] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, Y. V. Mironov, B. A. Kolesov, S. V. Tkachev, V. Y. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 39–45.
- [22] J. C. Bollinger, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1859–1867; detaillierte Beschreibung des Modells zur Positionskorrelation: C. C. Raymond, P. K. Dorhout, in Vorbereitung.

Te_8^{4+} , ein würfelförmiges Polykation in der Struktur von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ **

Johannes Beck* und Gunter Bock

Die Vielfalt der allotropen Formen der leichteren Gruppenhomologen Schwefel und Selen zeigt das Element Tellur nicht; von ihm ist bei Normalbedingungen nur eine stabile Modifikation bekannt. Erst kürzlich wurden auch neutrale, achtegliedrige Tellurringe im Polytellurid Cs_3Te_2 entdeckt^[1]. Demgegenüber steht die außerordentlich reichhaltige Strukturchemie der Tellur-Polyanionen^[2] und Tellur-Polykationen^[3]. Tellur-Polykationen

können durch gezielte Oxidation des Elements oder durch Lewis-Säure-Base-Reaktionen mit Tellursubhalogeniden und geeigneten Halogenidionenacceptoren erhalten werden. Bisher wurden die Ionen Te_4^{2+} ^[4], Te_6^{2+} ^[5], Te_6^{4+} ^[6], $[\text{Te}_7^{2+}]_n$ ^[7] und Te_8^{2+} ^[8] charakterisiert. Die Halogenide und Halogenidoxide der Elemente der 5. Nebengruppe, Niob und Tantal, erwiesen sich als geeignete Lewis-Säuren, deren schwach basische Anionen Tellur-Polykationen stabilisieren können, z.B. in $\text{Te}_4^{2+}(\text{Nb}_2\text{OCl}_{10}^{2-})$ ^[9], $\text{Te}_4^{2+}(\text{TaCl}_6^-)_2$ ^[10] oder $\text{Te}_7^{2+}(\text{NbOX}_4^-)(\text{X}^-)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[11]. Wir erweiterten diese Reaktionen auf das Chloridoxid des fünfwertigen Vanadiums. Durch Reaktion von elementarem Te mit VOCl_3 in einem Temperaturgefälle von 190 nach 170°C bildet sich **1** in Form von schwarzen, stäbchenförmigen Kristallen.



Eine Kristallstrukturanalyse^[12] zeigt, daß **1** eindimensional-polymere VOCl_4^{2-} -Ketten und in Strängen angeordnete Te_8^{4+} -Ionen enthält. Die VOCl_4^{2-} -Ketten verlaufen entlang einer 4_1 -Schraubenachse, die Kationenstränge entlang einer 4 -Achse. Kationen- und Anionenstränge sind in der Struktur im Sinne einer tetragonalen Stabpackung angeordnet. Abbildung 1 zeigt

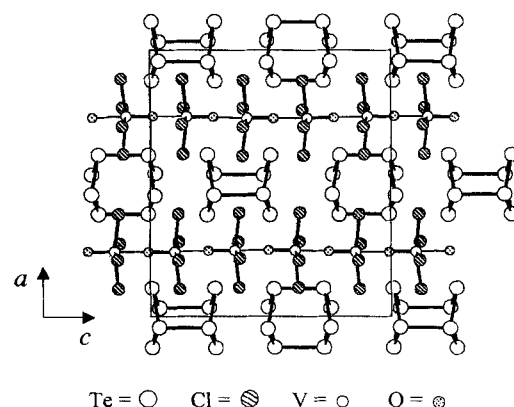


Abb. 1. Die Elementarzelle von **1** mit Blick entlang $[010]$.

die Elementarzelle von **1**; die Struktur des Te_8^{4+} -Polykations und ein Ausschnitt aus dem polymeren VOCl_4^{2-} -Ion sind in Abbildung 2 dargestellt. In den Anionensträngen liegen quadratisch-pyramidale, annähernd C_{4v} -symmetrische VOCl_4 -Einheiten vor, die über die O-Atome zu linearen Ketten verknüpft sind. Die VOCl_4 -Gruppen haben eine ekliptische Anordnung, die auch in der Struktur von WOCl_4 auftritt^[13]. Der kurze $\text{V}=\text{O}$ -Abstand entspricht mit 162 pm einer Doppelbindung, der $\text{V}\cdots\text{O}^{\text{II}}$ -Abstand mit 205 pm einer schwachen, koordinativen Bindung. Die $\text{V}-\text{Cl}$ -Bindungslängen unterscheiden sich mit 238 bis 240 pm nur wenig. Daß die V-Zentren in **1** in der Oxidationsstufe $+IV$ vorliegen, bestätigte eine magnetische Messung, die den erwarteten Paramagnetismus von einem ungepaarten Elektron pro V-Ion ergab. Die reziproke Suszeptibilität verläuft von 76 bis 295 K nahezu linear mit der Temperatur, die Curie-Weiß-Konstante beträgt $+5 \text{ K}$ und das magnetische Moment $1.84 \mu_B$. Verbindung **1** enthält somit ein polymeres $\frac{1}{2}[\text{VOCl}_4^{2-}]$ -Dianion. Dies wird durch den Vergleich der Bindungslängen mit denen in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{VOCl}_4]$ ^[14] bestätigt, in dem ein monomeres, quadratisch-pyramidales VOCl_4 -Ion mit idealer C_{4v} -Symmetrie vorliegt, das Vanadium in der Oxidationsstufe $+v$ enthält. Die $\text{V}=\text{O}$ -Bindungslänge von 155 pm und die $\text{V}-\text{Cl}$ -Bindungslänge von 226 pm sind hier erwartungsgemäß deutlich kürzer als im polymeren $\frac{1}{2}[\text{VOCl}_4^{2-}]$ -Ion von **1**.

[*] Prof. Dr. J. Beck, Dr. G. Bock
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen
Telefax: Int. + 641/7 02-56 61
E-mail: beck@beck.anorg.chemie.uni-giessen.de

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

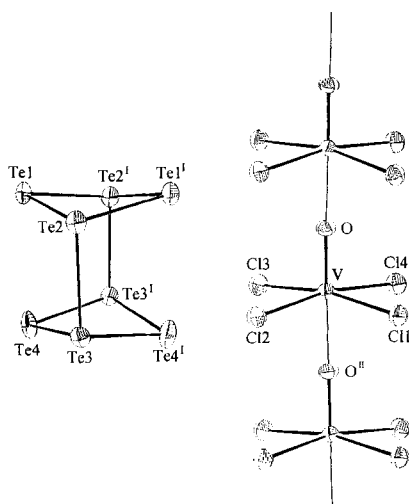
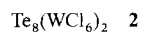


Abb. 2. Das Te_8^{4+} -Polykation und ein Ausschnitt aus dem polymeren VOCl_4^{2-} -Strang in der Struktur von **1**. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70%. Symmetrieeoperationen: I = $-x + 1, -y + \frac{1}{2}, z$; II = $y + \frac{3}{4}, -x + \frac{3}{4}, z - \frac{1}{4}$; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Te(1)-Te(2) 278.5 (1), Te(1)-Te(2') 276.2 (1), Te(2)-Te(3) 301.0 (1), Te(3)-Te(4) 274.8 (1), Te(3)-Te(4') 274.3 (1); Te(2)-Te(1)-Te(2') 87.51 (2), Te(1)-Te(2)-Te(1') 89.91 (2), Te(1)-Te(2)-Te(3) 99.18 (2), Te(3)-Te(4)-Te(3') 88.48 (2), Te(4)-Te(3)-Te(4') 88.84 (2), Te(2)-Te(3)-Te(4) 98.16 (2); V-O 161.8 (4), V-O'' 205.1 (4), V-Cl(1) 239.9 (2), V-Cl(2) 238.2 (2), V-Cl(3) 238.1 (2), V-Cl(4) 239.4 (2); O-V-O'' 178.3 (2), O-V-Cl 95.0 (2) bis 96.5 (2).

Die nur wenig von der Würfelsymmetrie abweichenden Te_8^{4+} -Ionen in **1** sind aus zwei Te_4 -Ringen aufgebaut, die über zwei 301 pm lange, und damit etwas verlängerte Te-Te-Bindungen miteinander verknüpft sind. Die Te-Te-Abstände innerhalb der Vierringe liegen mit 274 bis 279 pm im Bereich von Te-Te-Einfachbindungen; die Abstände Te1-Te4 und Te1'-Te4' betragen 385 pm und liegen an der oberen Grenze signifikanter Wechselwirkungen. Die vier dreibindigen, ψ -tetraedrisch koordinierten Te-Atome, die die beiden viergliedrigen Ringe verknüpfen, sind nach dem Zintl-Klemm-Konzept^[15] jeweils formal positiv geladen.

Entlang des Strangs aus Te_8^{4+} -Ionen treten zwischen den Atomen Te1 und Te1' sowie den Atomen Te2 und Te2' des benachbarten Ions Abstände von 359 pm auf. Die einzelnen Te_8^{4+} -Ionen sind also durch schwache Wechselwirkungen entlang des Strangs zu Paaren verknüpft. Diese zusätzlichen Te-Te-Wechselwirkungen kompensieren die Verlängerung der beiden Bindungen, die im einzelnen Ion die Vierringe verbrücken. Im bicyclischen Te_8^{4+} -Ion in **2**^[8] ist die transannuläre Bindung ebenfalls auf 299 pm



verlängert. Durch die Assoziation der Ionen zu Paaren in einem Strang bei **1** und zu einer gewellten Kette in **2** werden weitere Te-Atome partiell dreibindig, wodurch die positiven Ladungen über mehrere Atome der Polykationen delokalisiert werden.

Die für Verbindungen aus Chalkogen-Polykationen und Halogenometallat-Anionen typischen Chalkogen-Halogen-Kontakte werden auch in **1** beobachtet. Das Te_8^{4+} -Ion bildet aufgrund der hohen Ladungsdichte sogar außergewöhnlich viele Kation-Anion-Wechselwirkungen. Bis zu einer Grenze von 370 pm, also einem Abstand deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von Te und Cl von 400 pm^[16], findet man in der Struktur von **1** 24 solcher Kontakte, in der Struktur von **2** hingegen nur 14.

Die Struktur des neuen Te_8^{4+} -Ions in **1** läßt sich von der Struktur bereits bekannter Metalle oder Te-Polykationen ableiten (Abb. 3). Die verzerrt würfelförmige Struktur des Te_8^{4+} -Ions

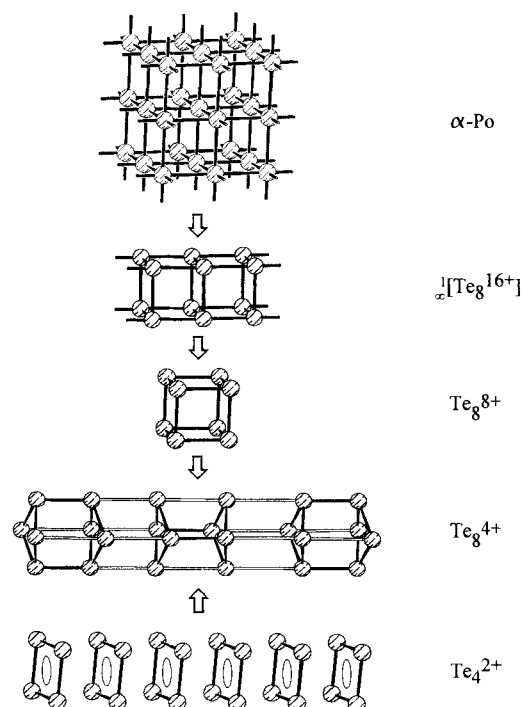


Abb. 3. Die Struktur des Te_8^{4+} -Polykations läßt sich aus der α -Po-Struktur ableiten. Durch systematisches Herabsetzen der Bindigkeiten gelangt man über die Zwischenstufen $\frac{1}{2}[\text{Te}_8^{16+}]$ und Te_8^{8+} zum Te_8^{4+} -Ion. Eine weitere Möglichkeit der Ableitung geht von einem Stapel aus äquidistanten Te_4^{2+} -Ionen aus, in dem es zur Paarbildung im Sinne einer Peierls-Verzerrung kommt.

legt eine Ableitung von der α -Po-Struktur nahe. Setzt man die Bindigkeiten der Atome im dreidimensionalen Raumnetz durch Entzug von Elektronen von sechs auf vier herab, so gelangt man zum hypothetischen, eindimensional-polymere $\frac{1}{2}[\text{Te}_8^{16+}]$ -Ion, in dem alle Te-Atome vierbindig sind und jeweils zwei positive Ladungen tragen. Die Struktur dieses Te-Polykations zeigt bereits große Übereinstimmungen mit der Struktur der strangartig angeordneten Te_8^{4+} -Ionen in **1**. Im nächsten Schritt werden durch Hinzufügen von Elektronenpaaren Te-Te-Bindungen durchtrennt; aus dem polymeren Te-Kation wird das bislang unbekannte, monomere Te_8^{8+} -Ion. Dieses würfelförmige Ion ist aus acht dreibindigen Te-Atomen mit jeweils einer positiven Ladung aufgebaut. Weitert man durch Zugabe von zwei Elektronenpaaren zwei gegenüberliegende Kanten des Würfels auf, so wird die Bindigkeit noch einmal herabgesetzt, und man gelangt zum Te_8^{4+} -Ion, das nur noch vier dreibindige Te-Atome enthält. Beschreibt man das Te_8^{4+} -Ion jedoch als aus zwei, über zwei Te-Te-Bindungen miteinander verknüpften Te_4 -Ringen, so ergibt sich eine weitere Möglichkeit der Ableitung seiner Struktur. In einem Strang aus parallel angeordneten, äquidistanten Te_4^{2+} -Ionen kommt es zur Paarbildung im Sinne einer Peierls-Verzerrung. Durch Bildung zwischenionischer Bindungen gehen die delokalisierten Doppelbindungsanteile in den Te_4^{2+} -Ionen verloren und in lokalisierte Bindungen in $(\text{Te}_4^{2+})_2$ -Paaren über. Damit verbunden ist die Verlängerung der Bindungen im Vierring von 267 pm in Te_4^{2+} auf 274 pm in Te_8^{4+} und der Verlust der Planarität. Bisher wurde eine Dimerisierung von Te_4^{2+} -Ionen jedoch noch nicht beobachtet.

Diskrete Te_4^{2+} -Ionen werden in Verbindung mit einer Vielzahl von Gegenionen, nicht aber mit eindimensional-polymere Anionen gefunden. Zweifelsohne wird durch das starre Gerüst des polymeren $\frac{1}{2}[\text{VOCl}_4^{2-}]$ -Ions die Bildung von Te_8^{4+} -Ionen begünstigt.

Arbeitsvorschrift

Eine Glasampulle von 15 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser wurde durch Erhitzen im Vakuum von Feuchtigkeit befreit und unter Argon mit 0.65 g (5.1 mmol) Te befüllt. Anschließend wurden 0.2 mL (2.1 mmol) VOCl_3 mit einer Spritze eingefüllt. Die Ampulle wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuiert und abgeschmolzen und 5 Stunden lang bei 200 °C in einem horizontalen Rohröfen belassen. Dabei bildete sich grünes, pulverförmiges VOCl_2 und schwarze Kristalle von Te_2Cl_2 . Diese Produkte wurden dann bei 270 °C zusammengeschmolzen, und die Ampulle anschließend in horizontaler Lage in ein Temperaturgefälle von 190 nach 170 °C gebracht, wobei sich die Schmelze auf der heißeren Seite befand. Nach einer Woche schieden sich Kristalle von **1** in Form schwarzer, tetragonaler Stäbchen an der kälteren Ampullenseite ab. Die Ausbeute betrug ca. 70 %.

Eingegangen am 14. Juli 1995 [Z 8212]

Keywords: Festkörperstrukturen · Hauptgruppenelementcluster · Polykationen · Tellurverbindungen

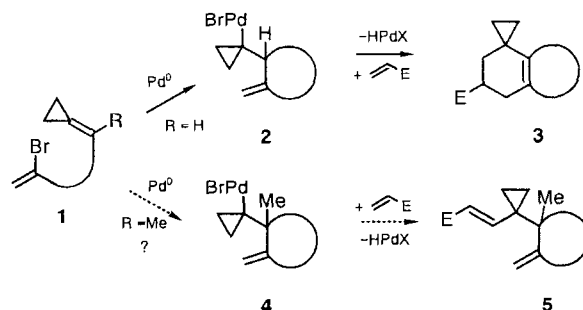
- [1] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 450.
 [2] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 759.
 [3] J. Beck, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 163.
 [4] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 357.
 [5] J. Beck, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 23.
 [6] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W. C. Luk, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3086.
 [7] J. Beck, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1128.
 [8] J. Beck, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 293.
 [9] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, 43, 2033.
 [10] J. Beck, G. Bock, *Z. Naturforsch. B* **1995**, im Druck.
 [11] J. Beck, G. Bock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1971.
 [12] Kristallstrukturanalyse von **1**: Kristallabmessungen: $0.45 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$, Kristallsystem: tetragonal, $I 4/a$, Gitterkonstanten: $a = 1643.1$ (6), $c = 1467.1$ (4) pm, $V = 3960.8 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{calc.}} = 4.82 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, STOE-IPDS-Flächendetektordiffraktometer, $T = 298 \text{ K}$, 17056 gemessene Reflexe, 2367 unabhängige Reflexe, numerische Absorptionskorrektur, $\mu = 128.2 \text{ cm}^{-1}$, Direkte Methoden (SHELXS 86^[17]), kleinste Fehlerquadratverfeinerung basierend auf F^2 (SHELXL 93^[18]), 92 freie Parameter, R ($|F|$) = 0.048, wR (F^2) = 0.115, max./min. Restelektronendichte $+1.7/-1.7 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-4004030 angefordert werden.
 [13] H. Hess, H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 344, 157.
 [14] G. Beindorf, J. Strähle, W. Liebelt, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1980**, 35, 522.
 [15] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 33.
 [16] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
 [17] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, A Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1986.
 [18] G. M. Sheldrick, SHELXL 93, A Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993.

Ungewöhnliche intra- und intermolekulare palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen mit tetrasubstituierten Alkenen vom Methylencyclopropan-Typ**

Stefan Bräse und Armin de Meijere*

Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

Im Bestreben, Anwendbarkeit und Grenzen einer kürzlich entwickelten Domino-Sequenz, bestehend aus einer intramolekularen Heck- und einer nachfolgenden intermolekularen Diels-Alder-Reaktion^[1], auszuloten, haben wir mit Erfolg 2-Brom-1,6-diene des Typs **1** mit Methylencyclopropan-Endgruppen verwendet. Solche Verbindungen **1** mit $R = H$ reagieren in der üblichen Weise zu vicinalen Exodimethylencycloalkanen, welche Dienophile wie Methylacrylat glatt zu anellierten Produkten **3** cycloaddieren^[1b] (Schema 1). Eine andere Situation ergibt sich bei **1** mit $R = Me$, weil dann das intermediäre Cyclopropylpalladiumbromid **4** wohl kaum eine β -Hydrideliminierung zu einem Cyclopropen eingehen, sondern es vielmehr vorziehen dürfte, mit dem Methylacrylat zu kuppeln.



Schema 1. $E = \text{CO}_2\text{Me}$.

Um diese Hypothese zu prüfen, wurde das Bromdien **8a**^[2] unter den beschriebenen Bedingungen^[1a] ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 , Ag_2CO_3) mit Methylacrylat umgesetzt. Dabei wurde allerdings kein Kupplungsprodukt **5** erhalten, vielmehr nahm die Reaktion einen komplett anderen Verlauf. Unter typischen Heck-Bedingungen ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 , NEt_3)^[3] (**A** in Schema 2) entstand ein neuartiges Produkt in 72 % Ausbeute, das als das gekreuzt konjugierte Trien **9a** identifiziert wurde^[4]. Das homologe 2-Brom-1,7-dien **8b** reagierte zum Siebenring-Analogon **9b** in 53 % Ausbeute. Allerdings lieferte das entsprechende 2-Brom-1,5-dien kein Cyclisierungsprodukt, sondern ging bei 60 °C, auch ohne Palladium^[5], eine Cope-Umlagerung ein. Unter den Bedingungen der Cycloisomerisierung nach Trost^[6] (**B** in Schema 2) ergaben das 1,6- und das 1,7-Enin **10a** bzw. **10b** die Dendralene^[7] **9a** bzw. **9b** in 78 bzw. 100 % Ausbeute. In Gegenwart von Iodobenzol entstand aus dem Enin **10a** unter Heck-Bedingungen (**C** in Schema 2) das phenylsubstituierte (*Z*)-Dendralen **6a** (45 %) und das phenylsubstituierte Enin **7a** (42 %).

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. S. Bräse
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
 Telefax: Int. + 551/399475

[**] Cyclopropyl Building Blocks for Organic Synthesis, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen BASF, Bayer, Degussa, Hoechst und Hüls AG (Chemikalien) unterstützt. S. B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium. – 31. Mitteilung: Lit. [17e]; 30. Mitteilung: Lit. [17f].