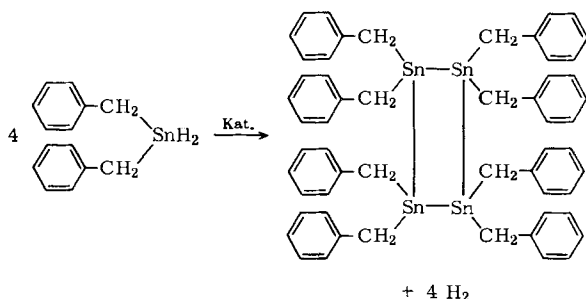


Synthese von Octabenzyl-cyclotetrastannan

Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann und
Dipl.-Chem. K. König

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

Durch katalysierte Kondensation von Dialkylzinn-dihydriden wurden aliphatische [1] und aromatische [2] kristalline Cyclostannane mit fünf-, sechs- oder neungliedrigen Ringen erhalten. Jetzt ist es uns gelungen, so einen viergliedrigen Ring, das Octabenzyl-cyclotetrastannan, darzustellen. Es entsteht in reinem Dimethylformamid, das gleichzeitig Katalysator ist (Cokatalysator: Spur Dibenzylzinn-dichlorid), bei 50 °C fast quantitativ, ist sehr luftempfindlich, kristallisiert aus Toluol/Ligroin in schönen hellgelben Prismen vom Fp = 226–228 °C (teilweise Zers.) und löst sich gut in heißem, wenig in kaltem Benzol. Der Abbau mit Jod in Benzol ergibt quantitativ reines Dibenzylzinn-dijodid. Dies sowie Analysen, Molekulargewichtsbestimmung (osmometrisch) und Spektren sichern die Struktur.



In Pyridin entstanden kristalline Gemische mit höheren Homologen, die wahrscheinlich fünf- oder sechsgliedrige Ringe enthalten. Es zeigt sich, daß die Ringgröße nicht nur vom Katalysator, sondern auch von der Art der Reste am Zinn abhängt (vgl. [1,2]). — Kürzlich wurde die Octa-tert. butyl-Verbindung auf anderem Wege als erstes Cyclotetrastannan dargestellt [3].

Das bisher unbekannte Ausgangsmaterial Dibenzylzinn-dihydrid erhielten wir aus reinem -dichlorid mit LiAlH₄ in Äther bei 0 °C (ν_{SnH} bei 1843 cm⁻¹, breit) und verwendeten es ohne Destillation weiter. Es entzündet auf Filterpapier an der Luft.

Eingegangen am 14. September 1964 [Z 823]

[1] W. P. Neumann, Angew. Chem. 74, 122 (1962); W. P. Neumann u. J. Pedain, Liebigs Ann. Chem. 672, 34 (1964).

[2] W. P. Neumann u. K. König, Angew. Chem. 74, 215 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 212 (1962); Liebigs Ann. Chem. 677 (1964), im Druck.

[3] W. V. Farrar u. H. A. Skinner, J. organomet. Chem. 1, 434 (1964).

Malonsäure durch Carboxylierung von Essigsäure

Von Dr. B. Raecke

Forschungslaboratorium der Firma Henkel & Cie. GmbH,
Düsseldorf

Die Decarboxylierung der Malonsäure kann als Gleichgewichtsreaktion aufgefaßt werden, denn die Salze der Malonsäure lassen sich aus Acetaten und Kohlendioxyd darstellen, wenn die bei der Reaktion freiwerdenden Wasserstoffionen gebunden werden [1].

Die Carboxylierung gelingt besonders gut mit Kaliumacetat, das oberhalb 200 °C unter Druck mit CO₂ in Gegenwart von Kaliumcarbonat zu Dikaliummalonat reagiert:



Als Katalysatoren eignen sich feinpulverisierte Metalle und Metalloxyde, besonders Eisen und Fe₂O₃.

Erhitzt man 30 g Kaliumacetat (wasserfrei) mit 120 g Kaliumcarbonat (wasserfrei) und 1 g Eisenpulver im Autoklaven bei ca. 500 atm CO₂ 3 Std. auf 300 °C, so lassen sich aus dem Reaktionsgemisch 24 g (75,2 %) reine Malonsäure isolieren. Auch andere Carbonsäuren mit α -ständigen H-Atomen sind der Carboxylierung zugänglich, doch sind die Ausbeuten wesentlich geringer.

Eingegangen am 10. September 1964 [Z 820]

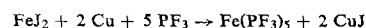
[1] Deutsche Patentanmeldung H 49852 IVb/120, Henkel & Cie. GmbH.

Pentakis-(trifluorphosphin)-eisen(0) [1]

Von Priv.-Doz. Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. A. Prasch

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

Wasserfreies Eisen(II)-jodid bildet in Gegenwart von Kupferpulver als halogenbindendem Beimetall mit 500 atm reinstem Trifluorphosphin bei 140 °C mit mehr als 40 % Ausbeute hellgelbes, kristallines Pentakis-(trifluorphosphin)-eisen(0):



Damit gelang die erste direkte Synthese eines homogenen Trifluorphosphin-metall(0)-Komplexes. Die bisher isolierten Verbindungen Cr(PF₃)₆, Mo(PF₃)₆ und Ni(PF₃)₄ waren lediglich durch Eliminierungsreaktionen aus bereits hexa- oder tetrakoordinierten Metall(0)-Komplexen zugänglich [2]. Die flüchtige, in den gebräuchlichen organischen Solventien gut lösliche Verbindung ist selbst an feuchter Luft einige Zeit beständig und gleicht im übrigen weitgehend dem analogen Eisenpentacarbonyl [3]. Das IR-Spektrum des diamagnetischen Durchdringungskomplexes enthält neben den $\nu(\text{P}-\text{F})$ -Schwingungen bei 949 (sw), 922 (sst), 907 (st), 894 (Sch) und 858 (st) cm⁻¹ zwei scharfe Banden bei 2044 (sw) und 2017 (sw) cm⁻¹ [4]. Diese schwachen, auf Kombinationsschwingungen zurückzuführenden Absorptionen im 5 μ -Bereich sind für homogene Trifluorphosphin-metall(0)-Komplexe charakteristisch.

Eingegangen am 21. September 1964 [Z 833]

[1] V. Mitteilung über Metalltrifluorphosphin-Komplexe. IV. Mitteilung: Th. Kruck u. W. Lang, Angew. Chem. 76, 787 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 700 (1964).

[2] Th. Kruck u. A. Prasch, Z. Naturforsch. 19b, 669 (1964) und die dort zitierte Literatur.

[3] So läßt sich Fe(PF₃)₅ mit Kaliumamalgam in Äther und Tetrahydrofuran glatt zum farblosen Kaliumsalz eines Trifluorphosphin-ferrats reduzieren.

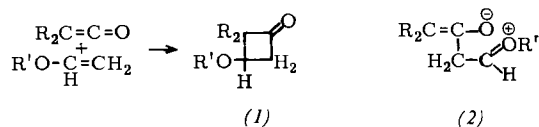
[4] Gasaufnahme mit dem Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 21, NaCl-Optik. — sw = schwach, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter.

Stereospezifische Addition von Ketenen an Enoläther

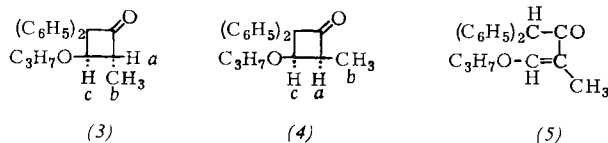
Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dipl.-Chem. L. Feiler und
Dr. G. Binsch

Institut für Organische Chemie der Universität München

Ketene treten mit Enoläthern in der elektronisch bevorzugten Additionsrichtung zu 3-Alkoxy-cyclobutanonen (1) zusammen [1–3], was mit dem Passieren einer mesomeriestabilisierten Zwischenstufe (2) vereinbar wäre.



Nach 7-tägiger Reaktion des Diphenylketens mit trans-Propenyl-propyläther [4] in absolutem Äther bei 20 °C gelangt man nach Entfernung von etwas Keten-Dimerem zu 86 % (3), $F_p = 35-37^\circ\text{C}$, $\nu_{\text{C=O}} = 1780\text{ cm}^{-1}$. Die Vereinigung mit cis-Propenyl-propyläther [4] zu 85 % öligem, analysenreinem (4) mit $\nu_{\text{C=O}} = 1778\text{ cm}^{-1}$ erfordert nur eine Stunde. Die NMR-Spektren der Rohprodukte verraten keine wechselseitige Verunreinigung der Addukte (3) und (4); 2,5 % (4) in (3) und 3,8 % (3) in (4) waren in künstlichen Mischungen erkennbar. Im Konkurrenzversuch reagierte der cis-Enoläther mit Diphenylketen 170-mal rascher als das trans-Isomere.



Die NMR-Spektren lehren, daß die konfigurative Beziehung der geometrisch isomeren Enoläther in den Addukten erhalten bleibt. Einführung einer Methylgruppe verschiebt das Signal eines cis-ständigen H am Nachbarkohlenstoff nach höherem, das eines trans-ständigen nach tieferem Feld; das Dublett des tertiären Protons *c* erscheint für (3) bei 5,62 τ , für (4) bei 5,28 τ . Die Methyl-Dubletts *b* liegen bei 8,74 bzw. 8,77 τ . J_{ac} beträgt 7,0 Hz für das trans- und 8,1 Hz für das cis-Addukt; allerdings gilt die Karplus-Regel [5] in viergliedrigen Ringen nicht zuverlässig.

In siedendem Xylol gehen (3) und (4) nahezu quantitativ in den gleichen offenen Acyl-enoläther (5) über. Dessen Konstitution ergibt sich aus analytischen Daten, NMR- und IR-Spektren sowie aus der sauren Hydrolyse zu 1.1-Diphenylbutan-2-on.

Auch Dimethylketen lagert sich stereospezifisch an trans- und cis-Propenyl-propyläther zu diastereomeren Cyclobutanonen an. Wiederum reagiert die cis-Form rascher. Im NMR-Spektrum erscheint das Dublett des tert. H an C-3 im trans-Addukt bei 6,52 τ ($J_{ac} = 6,4\text{ Hz}$), im cis-Addukt bei 6,12 τ ($J_{ac} = 8,3\text{ Hz}$).

Die stereoselektive cis-Addition macht eine Zwischenstufe gemäß (2) unwahrscheinlich. Wir nehmen eine einstufige Mehrzentren-Cycloaddition an.

Eingegangen am 24. September 1964 [Z 832]

[1] H. Staudinger u. E. Suter, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1092 (1920); H. Staudinger u. P. J. Meyer, Helv. chim. Acta 7, 19 (1924).

[2] C. D. Hurd u. R. D. Kimbrough, J. Amer. chem. Soc. 82, 1373 (1960).

[3] R. H. Hasek, P. G. Gott u. J. C. Martin, J. org. Chemistry 29, 1239 (1964).

[4] W. Rottig u. O. Liethen, Ruhrchemie A.-G., Dtsch. Bundespat. 1019090 (1957); Chem. Abstr. 54, 10403 (1960).

[5] M. Karplus, J. chem. Physics 30, 11 (1959); H. Conroy: Advances in Organic Chemistry. Interscience, New York 1960, Bd. 2, S. 308.

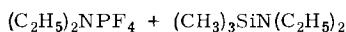
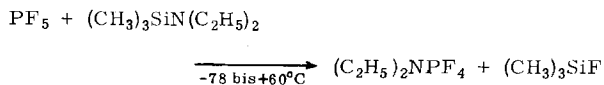
Eine neue Methode zur Darstellung von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen [1]

Von Dr. R. Schmutzler

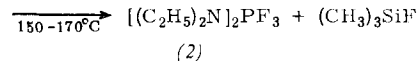
E. I. duPont de Nemours & Co., Explosives Department, Experimental Station, Wilmington 98, Del. (USA)

Bei der Reaktion von Hexamethyldisiloxan und Trimethylsilyläthern mit Lewis-aciden Phosphorfluoriden wie RPF_4 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$ [2] wurde Spaltung der Si-O-Bindung und Freisetzung der Trimethylsilylgruppen als Trimethylfluorsilan beobachtet.

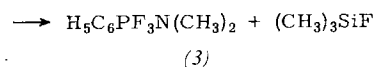
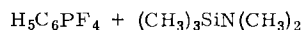
Die Anwendung dieses Prinzips auf Dialkylamino-trimethylsilane ermöglicht eine bequeme Darstellung neuartiger Phosphor-Fluor-Stickstoff-Verbindungen [3]. Das Schema zeigt Beispiele.



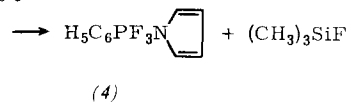
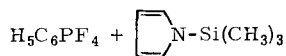
(1)



(2)



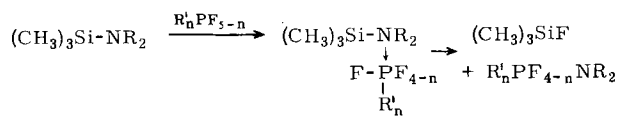
(3)



(4)

Die vorliegende Methode, die als kontrollierte Dialkylaminolyse des Phosphorfluorids mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ als „Schutzgruppe“ aufgefaßt werden kann, ist allgemein anwendbar. Beim Umsatz von PF_5 und Fluorophosphoranen mit N-substituierten Hexamethyldisilazanen, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NR}$, entstehen viergliedrige P-N-Ringsysteme [4].

Vermutlich greift das pentakoordinierte Phosphoratom den Silazan-Stickstoff elektrophil an. Das Fluoratom reagiert dann nucleophil mit Silicium unter Spaltung der Si-N-Bindung.



$n = 0, 1$; $\text{R}' = \text{Alkyl oder Aryl}$

Die Stereochemie der erhaltenen Tri- und Tetrafluorophosphorane wurde durch ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht (s. Tabelle 1). Die Daten für Trifluorophosphorane

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (1)–(4).

Verb.	Kp [°C/Torr]	NMR-Daten		
		$J_{\text{P-F}}$ [Hz]	[ppm] ^{19}F	[a] ^{31}P
(1)	99–100	863	66,5	70,2
(2)	79/14	axial: 755 äquator. 883	59,5 67,5	63,7
(3)	48/0,25	axial: 822 äquator. 954	40,3 68,1	52,8
(4)	73–74/0,35	axial: 860 [b] äquator. 978	39,2 69,0	60,0 [b]

[a] CCl_3F wurde als interner Standard für ^{19}F -, H_3PO_4 (85 %) als äußerer Standard für ^{31}P -NMR-Messungen verwendet.

[b] Gemessen von G. S. Reddy, Gibbstown, N.J. (USA).

konnten wie bei Dialkyl(Diaryl)-trifluorophosphoranen [5] im Sinne eines trigonal-bipyramidalen Modells interpretiert werden, bei dem sich zwei Fluoratome in axialer und eines in äquatorialer Position befinden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$, in Analogie zu Tetrafluorophosphoranen mit Kohlenwasserstoffresten als Substituenten, besteht bei