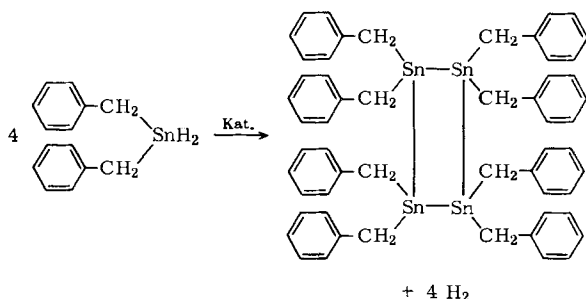


Synthese von Octabenzyl-cyclotetrastannan

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]

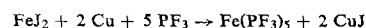
[1] Deutsche Patentanmeldung H 49852 IVb/120, Henkel & Cie. GmbH.

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.

