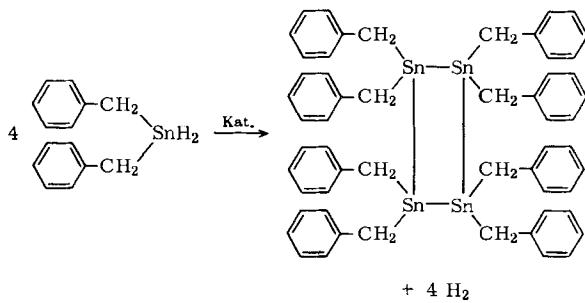


Synthese von Octabenzyl-cyclotetrasannan

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 Cyclotannane mit fünf-, sechs- oder neungliedrigen Ringen erhalten. Jetzt ist es uns gelungen, so einen viergliedrigen Ring, das Octabenzyl-cyclotetrasannan, 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 Cyclotetrasannan 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 entflammt 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. I, 212 (1962); Liebigs Ann. Chem. 677 (1964), im Druck.

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

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]

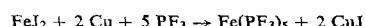
[1] Deutsche Patentanmeldung H 49852 IVb/120, Henkel & Cie. GmbH.

Pentakis-(trifluorophosphin)-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 Trifluorophosphin bei 140 °C mit mehr als 40 % Ausbeute hellgelbes, kristallines Pentakis-(trifluorophosphin)-eisen(0):



Damit gelang die erste direkte Synthese eines homogenen Trifluorophosphin-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 $\nu(P-F)$ -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 5μ-Bereich sind für homogene Trifluorophosphin-metall(0)-Komplexe charakteristisch.

Eingegangen am 21. September 1964 [Z 833]

[1] V. Mitteilung über Metalltrifluorophosphin-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 Trifluorophosphin-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.

