

356 m μ (S; ϵ = 14000), 325 (22000), 295 (16650), 271 (S; 14000), 262,5 (20600), 247 (28100), 237 (S; 44000), 233 (46000); λ_{\max} (Cyclohexan) = 353 m μ (ϵ = 17200), 336 (18600), 325 (18600), 295 (17400), 283,5 (S; 12200), 265 (12100), 258,5 (13600), 254 (S; 15000), 248 (S; 25800), 241 (46500), 235 (49000).

Der beim phenyl-substituierten Analogen beobachtete Solvatochromieeffekt [2a] ist offenbar durch die Phenylreste bedingt. Erwartungsgemäß wird (1) schon in Medien geringer Protonenaktivität zu (4) protoniert. Mit Tetracyanäthylen gibt (1) einen aus CH₂Cl₂ in blau-schwarzen Nadeln kristallisierenden π -Komplex [λ_{\max} = 795 m μ (CH₂Cl₂); 780 m μ (Tetrahydrofuran)].

Versuche, das aus Cyclopentadienyl-natrium und Dimethylcyclopropenium-fluoroborat in THF in 40-proz. Ausbeute gewonnene Dimethyldihydrocalicen analog der Darstellung von Sequifulvalen [5] mit Chinonderivaten zu dehydrieren, blieben bislang ohne befriedigendes Ergebnis.

Eingegangen am 20. Mai 1965 [Z 995]

[1] H. Prinzbach, D. Seip u. U. Fischer, Angew. Chem. 77, 258 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 242 (1965). — Kurz danach berichteten zwei US-amerikanische Arbeitskreise [2] über die Synthese von Calicenderivaten.

[2a] W. M. Jones u. R. S. Pyron, J. Amer. chem. Soc. 87, 1608 (1965). [2b] A. S. Kende u. P. T. Izzo, ibid. 87, 1609 (1965).

[3] Im Spektrum des vinylogon Dibenzossequifulvalens ist die entsprechende Bande nur geringfügig verschoben (1577 cm⁻¹): H. Prinzbach, Habilitationsschrift, Universität Freiburg, 1962.

[4] A. S. Kende u. P. T. Izzo, J. Amer. chem. Soc. 86, 3587 (1964).

[5] H. Prinzbach u. W. Rosswog, Tetrahedron Letters 1963, 1217.

Zur Frage einer radikalischen Dissoziation der Sn—Sn-Bindung

Von Prof. Dr. W. P. Neumann,
cand. rer. nat. E. Petersen und Dr. R. Sommer

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

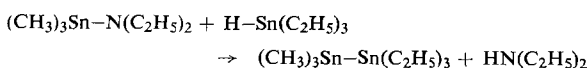
Stannylnradikale R₃Sn• treten als reaktive Zwischenstufen auf [1], können durch Photolyse von Organozinnhydriden dargestellt werden und sind bei tiefen Temperaturen haltbar [2].

Kryoskopische Messungen haben für aliphatische und aromatische Distannane zu niedrige Molekulargewichte ergeben [3]. Daraus wurde auf eine radikalische Dissoziation ge-



schlossen. Dagegen erhielten wir mit einem Dampfdruck-Thermistor-Osmometer [4] für Hexacyclohexyl- und für Hexaphenyl-distannan selbst in benzolischer 0,001–0,02 M Lösung bei 37 °C genau das berechnete Molekulargewicht. Eine nennenswerte Dissoziation (a) liegt also nicht vor. Die abweichenden Ergebnisse der Kryoskopie konnten wir jedoch mit sehr reinen Verbindungen bestätigen. Mit der magnetischen Waage ließ sich ebenfalls keine Dissoziation feststellen [5]. ESR-Messungen unserer Lösungen zeigten keine Radikale an [6].

Diese Ergebnisse schließen aber nicht aus, daß eine Dissoziation doch in Spuren eintritt. In diesem Fall sollte ein unsymmetrisches Distannan allmählich disproportionieren, zumindest bei erhöhter Temperatur. Wir stellten deshalb reines Trimethyl-triäthyl-distannan unter strengem Luftausschluß dar [7]:



Die Verbindung destilliert unzersetzt bei 106,5–107 °C/11 Torr und ist gaschromatographisch einheitlich (2 m Siliconöl PH 300, 190 °). Auch mehrstündiges Erhitzen auf 170 °C ändert daran nichts. Da Hexäthyl- und Hexamethyldistannan im Gaschromatogramm klar getrennt erscheinen würden, wie Vergleichsversuche sicherstellten, ist damit eine Disproportionierung ausgeschlossen und somit auch eine Dissoziation (a).

Erst ab 190 °C treten Spuren der beiden symmetrischen Distannane auf, gleichzeitig jedoch (C₂H₅)₄Sn und (CH₃)₄Sn. Außerdem scheidet sich Zinn ab, so daß hier keine definierte Umsetzung, sondern ein tiefgreifender Abbau vorliegt.

Ebenso kann man die beiden symmetrischen Distannane mischen und erhitzen, ohne daß unsymmetrisches Distannan entsteht. (Nach 25 Std. bei 150 °C treten Spuren davon auf.)

Eingegangen am 21. Mai 1965 [Z 990]

[1] Zusammenfassung: W. P. Neumann, Angew. Chem. 76, 849 (1964).

[2] U. Schmidt, K. H. Kabitzke, K. Markau u. W. P. Neumann, Chem. Ber., im Druck.

[3] Zusammenfassungen: E. Krause u. A. v. Grosse: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Bornträger, Berlin 1937; R. K. Ingham, S. D. Rosenberg u. H. Gilman, Chem. Rev. 60, 459 (1960).

[4] Mechrolab 301 A.

[5] H. Morris u. P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 63, 2509 (1941); 64, 1727 (1942). — Reinheit und sogar Identität des verwendeten Hexa-o-tolyl-distannans sind allerdings nicht sicher. Statt Fp = 298–300 °C [H. Gilman u. S. D. Rosenberg, J. org. Chemistry 18, 1554 (1953)] wird Fp = 208–210 °C angegeben.

[6] Wir danken Dr. G. v. Foerster für diese Messungen.

[7] R. Sommer, W. P. Neumann u. B. Schneider, Tetrahedron Letters 1964, 3875.

Reaktion lithiumorganischer Verbindungen mit Siliciumdioxid

Von Doz. Dr. H. P. Boehm, Dr. M. Schneider und
Dipl.-Chem. H. Wistuba

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Bei der Einwirkung ätherischer Lösungen von Lithiumalkylen oder -arylen auf feinteiliges Siliciumdioxid (Aerosil oder Silicagel) werden siliciumorganische Verbindungen gebildet. Die Reaktionsmischung wurde ca. 8 Std. unter Rückfluß erhitzt, nach dem Filtrieren mit ca. 2 N HCl und Wasser gewaschen, der Äther mit Wasserdampf vertrieben, das zurückbleibende Öl in wenig Benzol aufgenommen und mit Aceton gefällt.

In den mit Phenyllithium erhaltenen Produkten wurden identifiziert: Tetraphenylsilan (Fp und Misch-Fp = 235 °C, IR-Spektrum [1]), Triphenylsilanol, Diphenylsilandiol sowie polymeres Phenylsilicon (IR-spektroskopisch). Die IR-Spektren der mit n-Butyllithium erhaltenen Produkte sprachen für das Vorliegen von Hexa-n-butylcyclotrisiloxan, wahrscheinlich Octa-n-butylcyclotetrasiloxan und langkettigen Polymeren.

Die Umsetzung ist als nucleophiler Angriff auf die in der Oberfläche liegenden Siloxanbindungen des SiO₂-Netzwerkes zu deuten, analog der Spaltung von Si—O—Si-Bindungen durch Alkalihydroxyd. Durch wiederholte Siloxanbspaltung wird überwiegend SiR₄ erhalten, obwohl aus statistischen Gründen Si(OLi)₂R₂, d. h. Si(OH)₂R₂ (die Lithiumsilanolate hydrolysieren leicht), stark bevorzugt werden sollte. Dies beruht offenbar auf der Beeinflussung der Elektronendichte an den Si-Atomen durch die ersten eingeführten Substituenten [2].

