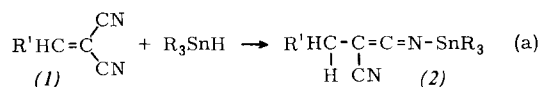


zinnhydriden mit CN-Gruppen mißlingen^[2] und Zimtsäure- sowie Acrylnitril reagieren ausschließlich mit ihren C=C-Gruppen^[3].

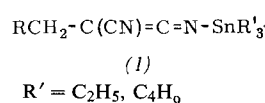


R' = z. B. CH₃-, C₂H₅O-, C₆H₅-, p-(CH₃)₂N-C₆H₄-, p-CH₃O-C₆H₄-, p-Cl-C₆H₄-, p-O₂N-C₆H₄-, Furyl-, R = C₂H₅-, C₄H₉-.

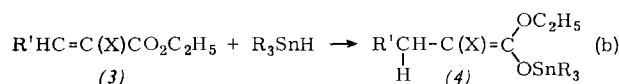
Analog wie (1) reagiert R'₂C=C(CN)₂ (R' = z. B. CH₃-, C₆H₅-).

N-Stannyl-ketenimine (2) sind sehr reaktionsfähig^[4]. Ihre Struktur folgt u. a. aus dem NMR-Spektrum und der sehr intensiven Ketenimin-Bande bei 2060–2110 cm⁻¹ im IR-Spektrum (eine C≡N-Absorption bei 2180 cm⁻¹ ist ebenfalls vorhanden). Sie sind feuchtigkeitsempfindlich, in Kohlenwasserstoffen und Äthern gut löslich und nur bis etwa 50 °C beständig. Das mittlere Teilchengewicht der viscosen, nicht destillierbaren Flüssigkeiten steigt in Benzol stark mit der Konzentration an. Dies spricht für eine Assoziation über pentakoordiniertes Zinn.

Reaktion (a) läuft um so langsamer, je weniger die C=C-Gruppe polarisiert ist. Elektronenabgebende Substituenten R' verringern die Reaktionsgeschwindigkeit ebenso wie der



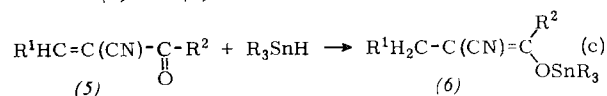
Ersatz von CN- durch die schwächer elektronenanziehenden Ester-Gruppen: Alkylden-cyanoacetate (3a) und Alkylden-malonester (3b) reagieren mit Organozinn-hydriden zwar ebenfalls unter 1,4-Addition zu O-Stannyl-ketenacetalen (4), mitunter jedoch so langsam, daß nebenher 1,2-Hydrostannierung der C=C-Bindung auftritt.



(3a), X = NC-; R' = CH₃-, C₆H₅-, p-CH₃-O-C₆H₄-, p-Cl-C₆H₄-

(3b), X = C₂H₅CO₂-; R' = CH₃-, C₆H₅-

Analoge Vinylketone (5)^[5] reagieren ausschließlich unter 1,4-Addition zu Enoläthern (6) (charakterisiert u. a. durch NMR- und IR-Spektren). Diese sind kristallin und im Gegensatz zu (2) und (4) nicht feuchtigkeitsempfindlich.



R¹ = z. B. p-CH₃O-C₆H₄-, C₆H₅-, p-O₂N-C₆H₄-, Furyl-
R² = z. B. C₆H₅-.

Die Umsetzungen (a) und (b) verlaufen analog und glatt auch mit Dialkylzinnhydriden und Organobleihydriden^[6].

Eingegangen am 4. März 1966 [Z 175a]

[1] W. P. Neumann u. R. Sommer, Angew. Chem. 76, 52 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 133 (1964).

[2] W. P. Neumann u. E. Heymann, Liebigs Ann. Chem. 683, 24 (1965); dort weitere Literatur.

[3] G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes u. J. G. A. Luijten, J. appl. Chem. 7, 356 (1957); G. J. M. van der Kerk u. J. G. Noltes, ibid. 9, 106 (1959).

[4] R. Sommer u. W. P. Neumann, Angew. Chem. 78, 546 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 5 (1966).

[5] R. Sommer, Dissertation, Universität Gießen, 1964. — Neuerdings beschrieben M. Pereyre u. J. Valade, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 260, 581 (1965), Bull. Soc. chim. France 1965, 2420, die 1,4-Hydrostannierung anderer Vinylketone.

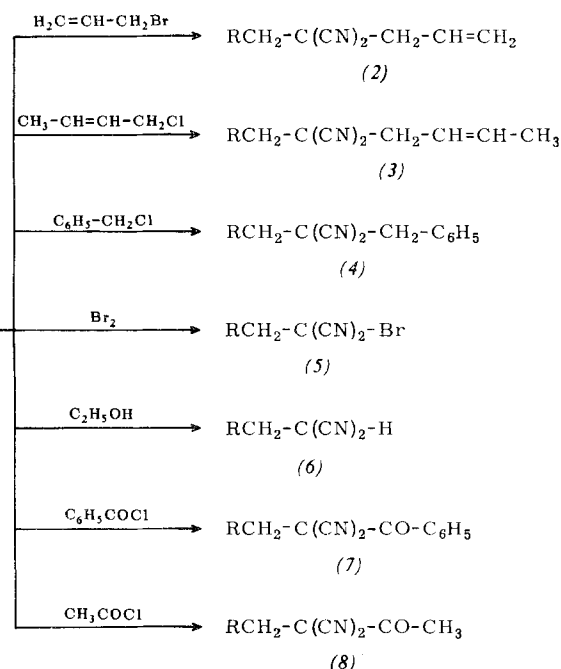
[6] W. P. Neumann u. K. Kühlein, unveröffentlicht.

Synthesen mit N-Stannyl-ketenimininen und O-Stannyl-ketenacetalen

Von Dr. R. Sommer und Prof. Dr. W. P. Neumann

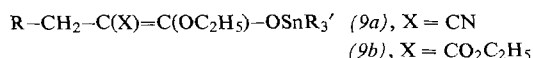
Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

N-Stannyl-ketenimine (1) und O-Stannyl-ketenacetale (9) sind seit kurzem bekannt und leicht zugänglich^[1]. Einige Reaktionen der Ketenimine und Ketenacetale^[2] ließen vermuten, daß (1) und (9) für Synthesen substituierter Malonsäure-Derivate besonders geeignet sind. Dies trifft tatsächlich zu: die Verbindungen (2)–(4) entstehen glatt beim Erwärmen der Komponenten, meist bei 60–80 °C in 6–10 Std.; (5)–(8) bilden sich augenblicklich bei 0–20 °C, z. T. in exo-

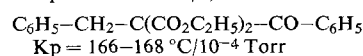
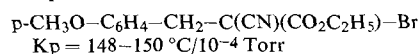
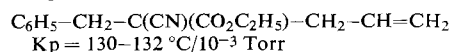
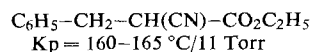


	R	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
(2)	CH ₃	55	85–86/10	82
	C ₆ H ₅	76	98–100/0,01	94
	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	35	92–93/10 ⁻⁴	81
	2-Furyl			86
(3)	C ₆ H ₅	78	116–118/10 ⁻⁴	80
	p-Cl-C ₆ H ₄		130–135/10 ⁻⁴	81
(4)	C ₆ H ₅	131		85
	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	110		77
	p-Cl-C ₆ H ₄	127		96
	2-Furyl	104		69
(5)	C ₆ H ₅	119		90
	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	59		73
	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	138		90
	p-Cl-C ₆ H ₄	124		70
(6)	CH ₃	92	96/21	83
	C ₆ H ₅	88		68
	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	154		96
	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	132		93
	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	95		87
	p-Cl-C ₆ H ₄		88–90/10 ⁻⁴	67
(7)	C ₆ H ₅	101	140–144/10 ⁻⁴	58
(8)	C ₆ H ₅	102	115–120/0,6	66
	2-Furyl	55	98–100/0,02	73

thermer Reaktion. Das Nebenprodukt, Trialkylzinn-halogenid bzw. -alkoholat, kann leicht durch Destillation abgetrennt und wieder in Organozinnhydrid übergeführt werden, mit dem man die Verbindungen (1) und (9) gewinnt. Aus den O-Stannyl-ketenacetalen (9) [1]



erhielten wir in gleicher Weise und mit guten Ausbeuten die folgenden Verbindungen:



Diese Verbindungen sowie (2)–(8) waren zum Teil bisher unbekannt oder nur auf kompliziertem Weg oder mit geringen Ausbeuten zugänglich.

Unter Spaltung der C–C-Bindungen werden aus (7) und (8) die Acylgruppen schon durch Luftfeuchtigkeit als Säure, rascher durch Alkohol als Ester freigesetzt.

Eingegangen am 7. März 1966 [Z 175b]

[1] W. P. Neumann, R. Sommer u. E. Müller, Angew. Chem. 78, 546 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 5 (1966).

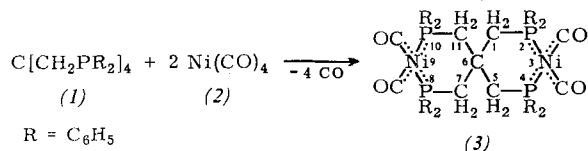
[2] Zusammenfassung über Ketenacetale: S. M. McElvain, Chem. Rev. 45, 453 (1949).

Eine spiroheterocyclische Nickel-Kohlenoxid-Verbindung [1]

Von Dr. J. Ellermann und Dipl.-Chem. K. Dorn

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Der vierzählige Komplexligand Tetrakis-(diphenylphosphino-methyl)-methan (1) [2] reagiert im allgemeinen als zweimal zweizähliger Reaktionspartner und ist daher für die Synthese spiroheterocyclischer Metall- [1,3] und Nichtmetallverbindungen [4] geeignet. Setzt man (1) mit Nickeltetracarbonyl (2) im Molverhältnis 1:2 oder mit einem Überschuß von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Benzol bei Raumtemperatur und unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss um, so entsteht in ca. 15 Stunden unter Eliminierung von 2 Mol CO pro Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ das 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetracarbonyl-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dinickel-spiro[5.5]undecan (3).



Nicht umgesetztes (2) und Benzol werden im Hochvakuum abdestilliert und der nicht einheitliche schmutzig-weiße Rückstand 20 min mit wasserfreiem, N_2 -gesättigtem Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Die äthanolische Suspension wird filtriert, der feinkristalline, farblose Rückstand mit wenig Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung beweisen die Zusammensetzung. Die Verbindung ist gut löslich in Trichloräthylen, Aceton, Benzol, weniger löslich in CCl_4 und nahezu unlöslich in Cyclohexan, Petroläther, Äthanol und Äther. In CS_2 tritt Zersetzung ein. Beim Erhitzen wird (3) ab 140°C gelb, bei

205°C schmilzt die Verbindung unter Zersetzung. Das IR-Spektrum (in CCl_4) zeigt neben den Banden des spirocyclischen Ringsystems und der Phenylsubstituenten zwei intensive CO-Valenzschwingungen bei 2008 (A_1) und 1952 (B_2) cm^{-1} (Punktgruppe C_{2v}), wie man sie auch für andere Diposphin-nickelcarbonyl-Derivate [5] findet. Aus dem Auftreten von nur zwei CO-Valenzschwingungen folgt, daß die zwei $\text{P}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Gruppen nicht miteinander koppeln, wie dies für ein gewelltes Spiroundecan-System zu erwarten ist. In den Ringen ist das Nickel covalent gebunden; für die Ni-P- und Ni-C-Bindungen kann auf beträchtliche π -Bindungsanteile geschlossen werden [5,6].

Eingegangen am 10. März 1966 [Z 177]

[1] 4. Mitteilung über spiroheterocyclische Verbindungen; – 3. Mitteilung: J. Ellermann u. K. Dorn, J. organomet. Chemistry 5 (1966), im Druck.

[2] J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

[3] J. Ellermann u. K. Dorn, Z. Naturforsch. 20b, 920 (1965).

[4] J. Ellermann et al., unveröffentlichte Arbeiten.

[5] J. Chatt u. F. A. Hart, J. chem. Soc. (London) 1960, 1378.

[6] Vgl. M. Bigorgne, J. organomet. Chemistry 2, 68 (1964).

β -Heterosubstituierte Lithiumalkyle und Lithiumalkenyle

Von Dr. M. Schlosser und Dr. V. Ladenberger [1]

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Ergebnisse von H–D-Austauschversuchen an Styrylchloriden [1] sprachen für die Existenzfähigkeit der Carbanionen (1a) und (1b).



Demnach sollten auch metallorganische Verbindungen vom Typ des β -Chlorvinyllithiums und des β -Chloräthyllithiums zumindest kurzlebig auftreten können. Faßbar waren bislang jedoch nur β -heterosubstituierte Lithiumorganyle, deren C–Li-Bindung durch Einbau in ein Ringsystem, durch einen mesomeriefähigen Substituenten in α -Stellung oder durch eine Häufung benachbarter Fluoratome stabilisiert war.

In einem Solvensgemisch aus Methylal, Tetrahydrofuran, Äther und Pentan (2:2:1:1) haben wir bei -130°C einige β -heterosubstituierte Alkyljodide und Alkenyljodide mit n-Butyllithium behandelt [2]. Durch Jod-Lithium-Austausch entstanden die in der Tabelle aufgeführten „vicinal konterpolarierten“ Verbindungen; sie wurden zur Charakterisierung carboxyliert, die resultierenden Säuren wurden mit Diazomethan verestert, die Methylester wurden teils abgetrennt und analysiert, teils durch gaschromatographischen Vergleich identifiziert.

β -heterosubstituiertes Lithiumorganyl	Methylester, Ausb. [%]
$\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Li}$ (trans)	0
$\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Li}$ (cis)	0,2
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Li}$	5,0
$\text{F}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Li}$	8,0
$\text{H}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Li}$	5,3
(2)	42

Das 1,4,5,6-Tetrachlor-bicyclo[2.2.1]-5-hepten-2-yl-lithium (2) lagert sich bei -50°C zum Tricyclen-Derivat (3) um [3].

