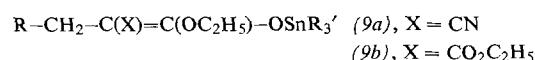
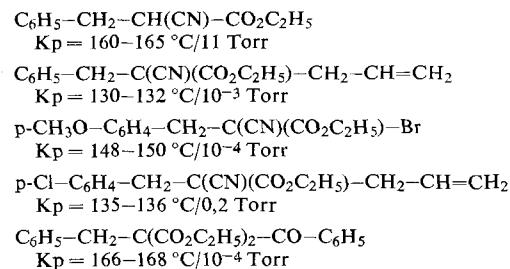


thermer Reaktion. Das Nebenprodukt, Trialkylzinn-halogenid bzw. -alkoholat, kann leicht durch Destillation abgetrennt und wieder in Organozinnhydrid übergeführt werden, mit dem man die Verbindungen (1) und (9) gewinnt. Aus den O-Stannyl-ketenacetalen (9)¹¹



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 komplizierterem 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.

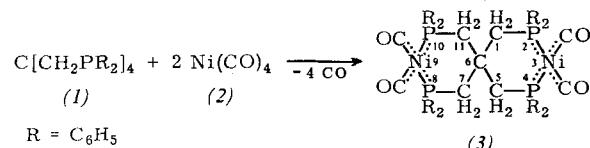
Eingegangen am 7. März 1966 [Z 175b]

- [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 vierzähnige Komplexligand Tetrakis-(diphenylphosphino-methyl)-methan (*1*)^[2] reagiert im allgemeinen als zweimal zweizähniger Reaktionspartner und ist daher für die Synthese spiroheterocyclischer Metall-^[1,3] und Nichtmetallverbindungen^[4] geeignet. Setzt man (*1*) mit Nickel-tetracarbonyl (*2*) im Molverhältnis 1:2 oder mit einem Überschuß von Ni(CO)₄ in Benzol bei Raumtemperatur und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß um, so entsteht in ca. 15 Stunden unter Eliminierung von 2 Mol CO pro Mol Ni(CO)₄ das 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetracarbonyl-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-diniccela-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, N₂-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 CCl₄ und nahezu unlöslich in Cyclohexan, Petroläther, Äthanol und Äther. In CS₂ 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 Diporphosphan-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 [*]

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 konter-polarisierten“ 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. [%]
Cl—CH=CH—Li (trans)	0
Cl—CH=CH—Li (cis)	0,2
Cl—CH ₂ —CH ₂ —Li	5,0
F—CH ₂ —CH ₂ —Li	8,0
H ₃ CO—CH ₂ —CH ₂ —Li (?)	5,3 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].

