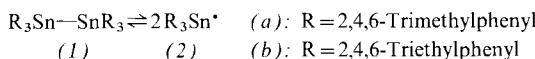


- [1] a) U. Wannagat, H. Kuckertz, *Angew. Chem.* 74, 117 (1962); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1, 113 (1962); O. J. Scherer, *Organomet. Chem. Rev. A3*, 281 (1968); b) vgl. aber D. Hänssgen, W. Roelle, *J. Organomet. Chem.* 63, 269 (1973).
 - [2] H. W. Roesky, M. Diehl, M. Banek, *Chem. Ber.*, im Druck.
 - [3] A. Kálmán, *Acta Crystallogr.* 22, 501 (1967); A. Kálmán, B. Duffin, A. Kucsman, *ibid.* B27, 586 (1971); A. Kálmán, K. Sasvári, A. Kucsman, *ibid.* B29, 1241 (1973); G. W. Cox, T. M. Sabine, V. M. Padmanabhan, N. Tu Ban, M. K. Chung, A. J. Surjadi, *ibid.* 23, 578 (1968).
 - [4] H. W. Roesky, G. Holtzsneider, H. Wiezer, B. Krebs, *Chem. Ber.* 109, 1358 (1976).
 - [5] J. W. Bats, H. Fuess, M. Diehl, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, im Druck.

Erste reversible thermische Dissoziation von Distannanen, $R_3Sn-SnR_3$

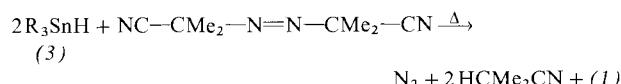
Von Hans U. Buschhaus und Wilhelm P. Neumann^[*]

Hexaalkyldistannane galten bisher als thermisch stabil zumindest bis 170°C^[1] oder gar bis 235°C^[2]. Bei höheren Temperaturen wurde irreversible Bildung von Alkylradikalen und Polymeren sowie Zinnabscheidung beobachtet. Ähnlich wie bei hochsubstituierten Ethanen und deren reversibler Dissoziation zu Alkyl-^[3] oder Ketylradikalen^[4] sollten aber „Front-Strain“- und „Back-Strain“-Effekte sperriger Gruppen auch die Sn—Sn-Bindung soweit schwächen, daß reversible thermische Dissoziation möglich wird. Dies fanden wir nun im Falle der Arylderivate (1) erstmals bestätigt:



Lösungen von (1a) zeigen oberhalb 180°C, Lösungen von (1b) schon ab 100°C gleichartige ESR-Singulets von (2a) bzw. (2b), die beim Abkühlen sofort verschwinden ($g = 2.0075$, Linienbreite 5 G). Der Einfluß der größeren Ethylgruppen in (1b) ist also beträchtlich. Intensitätsmessungen der ESR-Signale ergaben als Dissoziationsenergie $D_{\text{Sn}-\text{Sn}}$ für (1a) 190 ± 8 , für (1b) nur 125 ± 5 kJ/mol, also deutlich weniger als für $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{SnMe}_3$ mit 210–240 kJ/mol^[5].

Die noch nicht bekannten Distannane (1) erhielten wir nach einem neuen Verfahren aus den entsprechenden Monostannanen (3):



Bei diesen Umsetzungen (in Nonan, 100°C) kann man zwischenzeitlich die ESR-Signale der Stannyllradikale (2) beobachten.

Somit sind zwei weitere kurzlebige Radikale R_3Sn^{\bullet} der Messung in Lösung zugänglich geworden, nachdem kürzlich das Tris(2-methyl-2-phenylpropyl)stannyl-Radikal als erstes genauer untersucht wurde^[6].

Arbeitsvorschrift

Darstellung von (*1a*): 1.5 g (3.1 mmol) (*3a*)^[7] werden unter Argon in 50 ml wasserfreiem Toluol gelöst, dazu gibt man 0.37 g (2.2 mmol) Azoisobutyronitril und röhrt 8 h bei 60°C. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, der unter Luftausschluß abgetrennt, zweimal mit heißem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 1.3 g (87 %) (*1a*), identifiziert durch CH-Analyse, IR- und Massenspektren; Kristalle

(Zp > 300 °C) sehr schwer löslich in gebräuchlichen Solventien, wenig löslich in Phenanthren oder 1-Methylnaphthalin.

(1b) entsteht analog aus 5.0 g (8.3 mmol) (3b), dargestellt in Anlehnung an (3a), in 50 ml Nonan mit 1.40 g (8.3 mmol) Azoisobutyronitril. Nach Zentrifugieren erhält man farblose Nadeln aus Nonan, $Z_p > 300^\circ\text{C}$, löslich in heißem Nonan und 1-Methylnaphthalin.

Dissoziationsexperimente: In einem ESR-Proberöhrchen werden unter Argon 50 mg (1a) in 1 ml 1-Methylnaphthalin suspendiert oder mit 3 h Phenanthren verschmolzen – bzw. 50 mg (1b) in 1 ml 1-Methylnaphthalin oder 1 ml Nonan suspendiert – und in einem Varian-E6-X-Band-EPR-Spektrometer erhitzt. Intensitätsmessungen werden von (2a) im Bereich 180–230°C (oberhalb zersetzt sich (1a) irreversibel unter Rotfärbung) und von (2b) im Bereich 100–160°C durchgeführt. Die Signalintensitäten sind abhängig von der eingeschalteten Mikrowellenenergie. UV-Belichtungen von (1a) und (1b) liefern (2a) und (2b) schon bei tieferer Temperatur.

Eingegangen am 10. Oktober,
ergänzt am 3. November 1977 [Z 878]

- [1] W. P. Neumann, E. Petersen, R. Sommer, *Angew. Chem.* **77**, 622 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 599 (1965).
 - [2] E. J. Bulten, H. A. Budding, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **22**, C 5 (1970).
 - [3] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **61**, 168 (1949); H. D. Beckhaus, Ch. Rüchardt, *Chem. Ber.* **110**, 878 (1977); zit. Lit.
 - [4] W. P. Neumann, B. Schroeder, M. Ziebarth, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 2279; zit. Lit.
 - [5] Übersicht: W. P. Neumann: *The Organic Chemistry of Tin*. Wiley, London 1970, S. 9.
 - [6] H. U. Buschhaus, M. Lehnig, W. P. Neumann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 129.
 - [7] D. H. Lorenz, P. Shapiro, A. Stern, E. I. Becker, *J. Org. Chem.* **28**, 2332 (1963).

Bombykal, eine zweite Pheromonkomponente des Seidenspinners *Bombyx mori* L.

Von Gerhard Kasang, Karl Ernst Kaißling, Otto Vostrowsky
und Hans Jürgen Bestmann^[*]

Professor Adolf Butenandt zum 75. Geburtstag gewidmet

Butenandt et al. berichteten 1959 über die Isolierung und Strukturaufklärung des ersten Insektenlockstoffes^[1]. Es handelte sich um (E)-10,(Z)-12-Hexadecadien-1-ol (Bombykol), das von den Hinterleibsdrüsen (sacculi laterales) der weiblichen Tiere des Seidenspinners *Bombyx mori* L. an die Luft abgegeben wird und nur auf die männlichen Artgenossen anlockend wirkt. Seither war man der Meinung, daß Bombykol das einzige Pheromon im chemischen Kommunikationssystem zwischen den Geschlechtern von *Bombyx mori* sei^[2].

Elektrophysiologische Einzelzellableitungen an den Riechhaaren der männlichen Tiere ergaben jedoch, daß von den beiden morphologisch verschiedenen Rezeptorzellen^[3] nur eine auf Bombykol anspricht, während der Weibchenduft beide Zellen erregt^[4]. Dies deutete auf die Existenz einer weiteren Pheromonkomponente hin. Es zeigte sich dann, daß die durch Bombykol nicht erregbare Zellart auf kürzlich von uns synthetisiertes (*E*)-10,(*Z*)-12-Hexadecadien-1-al (Bombykal)^[5] antwortet^[4]. Dies regte die Suche nach dem Vorkommen von Bombykal in den Drüsen der weiblichen Tiere von *Bombyx mori* an^[6]. Es ist uns nun gelungen, im Extrakt der Hinterleibs-

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. O. Vostrowsky
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Dr. G. Kasang, Dr. K. E. Kaißling
Max-Planck-Institut für Verhaltensphysiologie
D-8131 Seewiesen über Starnberg