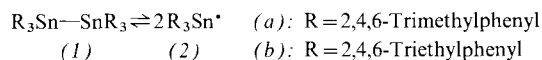


- [1] a) U. Wannagat, H. Kuckertz, Angew. Chem. 74, 117 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 113 (1962); O. J. Scherer, Organomet. Chem. Rev. A3, 281 (1968); b) vgl. aber D. Hünssgen, W. Roelle, J. Organomet. Chem. 63, 269 (1973).
- [2] H. W. Roesky, M. Diehl, M. Banek, Chem. Ber., im Druck.
- [3] 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. Holtschneider, 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, $R_3Sn-SnR_3$

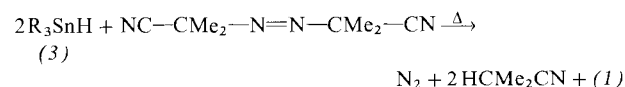
Von Hans U. Buschhaus und Wilhelm P. Neumann<sup>[\*]</sup>

Hexaalkyldistannane galten bisher als thermisch stabil zumindest bis 170°C<sup>[1]</sup> oder gar bis 235°C<sup>[2]</sup>. Bei höheren Temperaturen wurde irreversible Bildung von Alkylradikalen und Polymeren sowie Zinnabscheidung beobachtet. Ähnlich wie bei hochsubstituierten Ethanen und deren reversibler Dissoziation zu Alkyl-<sup>[3]</sup> oder Ketylradikalen<sup>[4]</sup> 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  $D_{Sn-Sn}$  für (1a)  $190 \pm 8$ , für (1b) nur  $125 \pm 5$  kJ/mol, also deutlich weniger als für  $Me_3Sn-SnMe_3$  mit 210–240 kJ/mol<sup>[5]</sup>.

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 Stannylnradikale (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)stannyln-Radikal als erstes genauer untersucht wurde<sup>[6]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Darstellung von (1a): 1.5 g (3.1 mmol) (3a)<sup>[7]</sup> werden unter Argon in 50 ml wasserfreiem Toluol gelöst, dazu gibt man 0.37 g (2.2 mmol) Azoisobutyronitril und rührt 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

( $Zp > 300^\circ C$ ) 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,  $Zp > 300^\circ C$ , 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 eingestrahlten 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, C5 (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 Liebig's 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 Kaifling, Otto Vostrowsky und Hans Jürgen Bestmann<sup>[\*]</sup>

Professor Adolf Butenandt zum 75. Geburtstag gewidmet

Butenandt et al. berichteten 1959 über die Isolierung und Strukturaufklärung des ersten Insektenlockstoffes<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>.

Elektrophysiologische Einzelzellableitungen an den Riechhaaren der männlichen Tiere ergaben jedoch, daß von den beiden morphologisch verschiedenen Rezeptorzellen<sup>[3]</sup> nur eine auf Bombykol anspricht, während der Weibchenduft beide Zellen erregt<sup>[4]</sup>. 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)<sup>[5]</sup> antwortet<sup>[4]</sup>. Dies regte die Suche nach dem Vorkommen von Bombykal in den Drüsen der weiblichen Tiere von *Bombyx mori* an<sup>[6]</sup>. 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. Kaifling  
Max-Planck-Institut für Verhaltensphysiologie  
D-8131 Seewiesen über Starnberg

[\*] Prof. Dr. W. P. Neumann, Dipl.-Chem. H. U. Buschhaus  
Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität  
Otto-Hahn-Straße, D-4600 Dortmund 50