

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten (90 MHz) des Diperchlorats (4) in [D]-Trifluoressigsäure und der Base (5) sowie des Nickel-Komplexes (6) in [D]-Chloroform. Es ist nur ein Satz äquivalenter Protonen aufgeführt. Die Werte des ABX₂-Spektrums der Cyclopropan-Protonen wurden mit dem Programm LAOCOON III optimiert.

Verb.	Methin-Protonen				7-H	Cyclopropan-Protonen				
	2-H	3-H (d)	4-H [a] (t)	$J_{3,4}$		8-H (endo)	8'-H (exo)	$J_{7,8}$ (trans)	$J_{7,8'}$ (cis)	$J_{8,8'}$
(4) [b]	7.9 [c]	7.84	6.41	12.4	3.38	1.67	2.01	5.57	8.63	-8.55
(5) ^c	9.88	7.38 [d]	4.62	5.86	2.88	0.68	1.14	4.48	7.54	-6.12
(6)	-	7.01	4.76	6.00	3.05	0.50	0.86	3.46	7.18	-5.78

[a] Wird in [D]-Trifluoressigsäure nach Zusatz von [D₂]-Schwefelsäure oder in [D]-Methanol in Gegenwart von Natriummethanolat (bei 40°C) durch D ausgetauscht. [b] ABX₂-Spektrum bei 106°C; bei 30°C ist der AB-Teil leicht verbreitert. [c] In Trifluoressigsäure, $J_{2,3} = 7$ Hz. [d] Zeigt Verbreiterung, die beim Schütteln mit D₂O verschwindet.

Eine Röntgen-Strukturanalyse am Diperchlorat (4) (Abb. 1) konnte die strukturellen Einzelheiten des cyclischen Dikations klären. Das Dikation besitzt unter Berücksichtigung

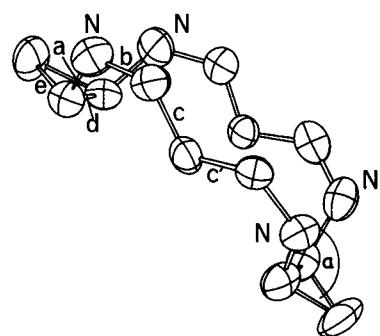
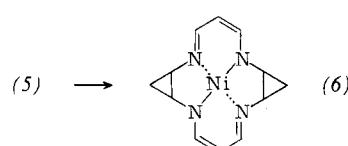


Abb. 1. Struktur des Diperchlorats (4). Die Verbindung kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14); $a=1154.2$, $b=1716.9$, $c=915.1$ pm, $\beta=101.19^\circ$, $Z=4$; Vierkreisdiffraktometer Syntex P1; Scintillationszähler; MoK α -Strahlung; $2\theta \leq 55^\circ$; 2642 hkl mit $I > 2\sigma(I)$; $R_{\text{aniso}}=0.084$ (H-Atome isotrop); Lagefehlordnung in einem ClO₄[−]-Ion. Mittlere Bindungslängen: $a=143.1$, $b=131.9$, $c=137.9$, $d=151.7$ und $e=149.2$ pm. Die einzelnen Abstände weichen von den Mittelwerten um maximal 5 pm ab. Bindungswinkel und Torsionswinkel: $a/b=123.7$, $b/c=124.6$, $c/c'=118.6$, $a/d=120.1$, $a/e=117.5^\circ$ bzw. $a/b/c=1.0$ und $b/c/c'=8.6^\circ$.

der Standardabweichungen C_{2v}-Symmetrie. Die Bindungen b, c, c', b' bilden zwei getrennte „offene“ 6π-Systeme mit weitgehend delokalisierten Ladungen. Die Dreiringe sind gegen die aus den benachbarten Bindungen a gebildete Ebene um $\alpha=106.1^\circ$ geneigt.

Durch kurzes Erhitzen von (5) mit Nickel(II)-acetat-tetrahydrat in Ethanol auf 70°C erhält man einen Nickel-Komplex als grünes, in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol leicht lösliches Pulver, dessen Massenspektrum ($m/e=272$, 100 %, M^+) und ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 1) für die Struktur (6) sprechen. Die Lösungen von (6) sind luftempfindlich und scheiden beim Stehen eine unlösliche, blauschwarze Substanz, vermutlich Polymere^[2a] ab.



Arbeitsvorschrift

1.45 g (10 mmol) (1) · 2HCl, 1.66 g (20 mmol) Natriumacetat und 3.22 g (10 mmol) (3) wurden in 500 ml Methanol 3 d bei 25°C gerührt. Der Rückstand des Eindampfens im Vakuum wurde mit 200 ml Ether digeriert und mit 12 ml Ethanol gewaschen. Aus Wasser (Aktivkohle) unter Zusatz von Natriumperchlorat konnten nach wiederholter Kristallisation 676 mg

(32 %) (4) als farblose Kristalle vom Zp = 309–312°C erhalten werden.

Eingegangen am 17. Juli 1978 [Z 58]

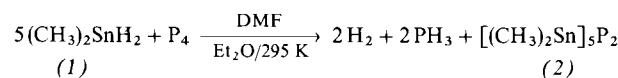
- [1] I. M. Goldman, J. K. Larson, J. R. Tretter, E. G. Andrews, J. Am. Chem. Soc. 91, 4941 (1969).
- [2] a) H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfizner, Justus Liebigs Ann. Chem. 717, 137 (1968); b) G. Büttner, J. Cramer, L. Geldern, S. Hüning, Chem. Ber. 104, 1118 (1971); E. Lorch, E. Breitmaier, Chem.-Ztg. 99, 87 (1975); G. Ferguson, P. Roberts, D. Lloyd, K. Hideg, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 149; c) T. J. Truex, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc. 94, 4529 (1972).
- [3] J. J. Christensen, D. J. Eatough, R. M. Izatt, Chem. Rev. 74, 351 (1974).
- [4] H. Quast, J. Stawitz, Angew. Chem. 89, 668 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 643 (1977).
- [5] K. Feldmann, E. Daltrozzo, G. Scheibe, Z. Naturforsch. B 22, 722 (1967); E. Daltrozzo, K. Feldmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 1140 (1968).
- [6] J. Lölicher, R. Scheffold, Helv. Chim. Acta 60, 2644 (1977).
- [7] IR: (4) (KBr): $\tilde{\nu}=3150$ (NH), 1645, 1630, 1535 cm^{−1} (C=N, C=C); (5) (CCl₄): $\tilde{\nu}=3140$ (NH), 1635, 1570 cm^{−1} (C=N, C=C).
- [8] E. Kleinpeter, R. Borsdorf, G. Bach, J. v. Grossmann, J. Prakt. Chem. 315, 587 (1973).

Decamethyl-1 λ^3 ,4 λ^3 -diphospha-2,3,5,6,7-penta-stannabicyclo[2.2.1]heptan, ein zinnreicher Bicyclus^[**]

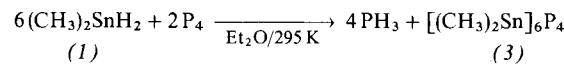
Von Bernd Mathiasch und Martin Dräger^[*]

Dimethylstannan (1) reagiert mit Chalkogenen zu Chalkogenwasserstoffen und Verbindungen mit Zinn-Chalkogen-Bindungen; in Gegenwart katalytisch wirksamer Basen entstehen zusätzlich Wasserstoff und Verbindungen mit Zinn-Zinn-Bindungen (vgl. ^[1]).

Wir fanden jetzt, daß (1) sich mit weißem Phosphor unter Basekatalyse zu Wasserstoff, Phosphan und 2,2,3,3,5,5,6,6,7,7-Decamethyl-1 λ^3 ,4 λ^3 -diphospha-2,3,5,6,7-pentastannabicyclo[2.2.1]heptan (Pentakis(dimethylzinn)diphosphid) (2) in 62 % Ausbeute umsetzt:



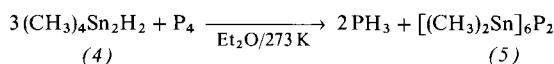
Bei Abwesenheit von organischen Basen (Dimethylformamid, Pyridin) entsteht hauptsächlich das bereits bekannte Hexakis(dimethylzinn)tetraphosphid (3)^[2]:



[*] Prof. Dr. M. Dräger, Dr. B. Mathiasch
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Organozinnhydride mit Zinn-Zinn-Bindungen setzen sich unter diesen Bedingungen zu noch zinnreicherem Heterocyclen um; z. B. reagieren Tetramethyldistannan (4) und weißer Phosphor zu Hexakis(dimethylzinn)diphosphid (5)^[3]:



Verbindung (2) bildet aus Benzol farblose, stark lichtbrechende Kristalle, die sich bei Raumtemperatur nur langsam, oberhalb 400 K schnell unter Braufärbung zersetzen. Die Röntgen-Strukturanalyse^[4] ergibt innerhalb von 2σ der Bindungsängen ideale C_{2v} -Symmetrie des Moleküls (Abb. 1).

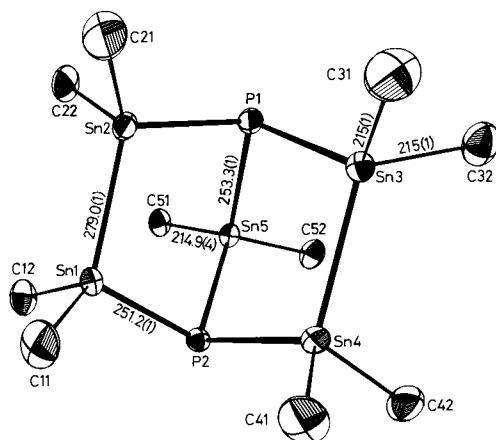


Abb. 1. Molekülzeichnung von (2) mit repräsentativen Bindungsängen [pm]. Die Torsionswinkel um die Zinn-Zinn-Bindungen betragen wie die entsprechenden Winkel im Norbornan [5] 0°. Repräsentative Bindungs- und Torsionswinkel [°]:

Sn1—Sn2—P1	106.8(1)	P2—Sn1—Sn2—P1	0.1(3)
Sn2—P1—Sn3	102.2(1)	Sn1—Sn2—P1—Sn3	68.1(1)
Sn2—P1—Sn5	93.7(1)	Sn1—Sn2—P1—Sn5	26.5(1)
P1—Sn5—P2	113.6(1)	Sn2—P1—Sn5—P2	51.2(1)
C11—Sn1—C12	107.3(2)		
C51—Sn5—C52	111.7(2)		

Das starre bicyclische Gerüst von (2) bleibt in Lösung erhalten, wie die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen. Drei Typen von Methylgruppen lassen sich sowohl durch ihre chemische Verschiebung^[6] als auch durch ihre Kopplungen zu ^{31}P und $^{117/119}\text{Sn}$ unterscheiden.

Das Ausmaß der Kopplungen $^3J(\text{PSnCH})$ und $^2J(\text{PSnC})$ ist stark abhängig von der Stellung der koppelnden Gruppen (Kerne) zum nichtbindenden Orbital am Phosphoratom (Tabelle 1), dessen Richtung nach zwei Methoden ermittelt wurde^[7].

Tabelle 1. Gegenüberstellung Torsionswinkel/Kopplungskonstanten [7] (vgl. Text).

Torsionswinkel	[°]	41	61	76
$^2J(\text{PSnC})$	[Hz]	10.3	8.4	5.9
$^3J(\text{PSnCH})$	[Hz]	3.3	2.1	1.5
$^2J(^{117}\text{SnCH})$	[Hz]	49.7	45.4	47.4
$^1J(^{119}\text{SnC})$	[Hz]	205		

Arbeitsvorschrift

3.6 g (24 mmol) (1) in 50 ml Ether/0.5 ml Dimethylformamid und 0.6 g (19 mmol) weißer Phosphor werden in einem Ar gefüllten, mit einem Luftballon verschlossenen Kolben bei Raumtemperatur 12 h leicht gerührt. Während sich der Phosphor auflöst, scheiden sich nadelförmige, farblose Kristalle ab. Das auf ca. 300 K erwärmte Reaktionsgemisch wird unter Ar filtriert, der Rückstand aus Dichlormethan umkristallisiert.

Das auf 240 K abgekühlte Filtrat ergibt eine weitere Fraktion an (2); Gesamtausbeute 2.4 g (62 %).

Eingegangen am 28. September 1977,
ergänzt am 14. Juli 1978 [Z 61]

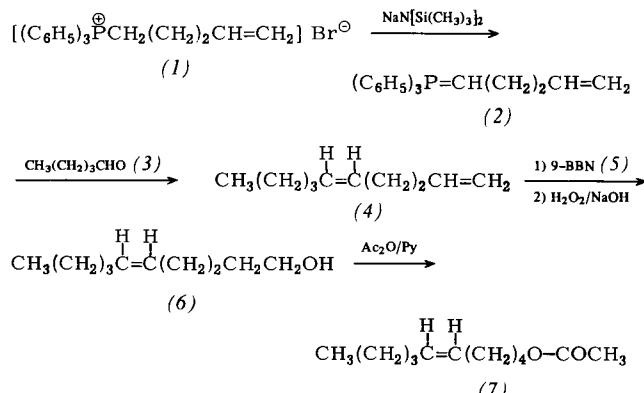
- [1] A. Blecher, B. Mathiasch, Z. Naturforsch. B 33, 246 (1978); B. Mathiasch, J. Organomet. Chem. 122, 345 (1976); Z. Anorg. Allg. Chem. 432, 269 (1977).
- [2] H. Schumann, Angew. Chem. 81, 970 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 937 (1969).
- [3] B. Mathiasch, noch unveröffentlicht.
- [4] Zelldaten: $a = 824.9(2)$, $b = 1003.1(2)$, $c = 1456.2(2)$ pm, $\alpha = 80.09(3)$, $\beta = 82.53(4)$, $\gamma = 86.22(5)$, $V = 1.176 \cdot 10^9$ pm 3 , Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ränt}} = 2.28$, $\rho_{\text{exp}} = 2.28$ g cm $^{-3}$, 5392 Reflexe ($\lambda = 71.069$ pm), davon 644 unmeßbar schwach ($< 2\sigma$), CAD4-Diffraktometer, $R = 0.0259$, $R_w = 0.0308$, H-Atome nicht berücksichtigt.
- [5] C. Altona in G. Chiurdoglu: Conformational Analysis. Academic Press, New York 1971.
- [6] $\delta(^1\text{H}) = 0.39$ (t, C51, C52), 0.42 (d, C12, C22, C32, C42) und 0.46 (d, C11, C21, C31, C41); $\delta(^{13}\text{C}) = -2.1(t)$, $-4.7(d)$ und $-5.1(d)$; beide Spektren rel. TMS, CD_2Cl_2 -Lösung, 2.114 T.
- [7] Methode 1: Tetraedererweiterung am Phosphoratom, Methode 2: Verbindungsline zwischen dem Schwerpunkt des Dreiecks (Sn2Sn5Sn3) und P1; beide Methoden liefern numerisch das gleiche Ergebnis.

(Z)-5-Decenylacetat, ein Sexuallockstoff für Männchen der Saateule *Agrotis segetum* (Lepidoptera)^[**]

Von Hans Jürgen Bestmann, Otto Vostrowsky, Karl-Heinz Koschatzky, Hans Platz, Thorolf Brosche, Iwan Kantardjiew, Marlies Rheinwald und Werner Knauf^[*]

Die Saateule *Agrotis* (= *Euxoa*) *segetum* (Noctuidae, Lepidoptera) ist ein weltweit auftretender Getreideschädling, der bis heute schwer zu bekämpfen ist.

Ein Elektroantennogramm-Screening (EAG-Screening)^[1, 2] mit ca. 100 ungesättigten Aldehyden und Alkoholen sowie deren Acetaten an den Antennen der Männchen ergab, daß (Z)-5-Decenylacetat (7) die stärkste Reizauslösung hervorruft. Wir fanden noch EAG-Antworten bei einer Beladung der Reizquelle mit 10^{-5} µg (7). Erwartungsgemäß^[2, 3] zeigte auch (Z)-7-Dodecenylacetat hohe EAG-Wirksamkeit.



Schema 1

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. O. Vostrowsky, Dipl.-Chem. K.-H. Koschatzky, Dipl.-Chem. H. Platz, Dipl.-Chem. T. Brosche, Dr. I. Kantardjiew, M. Rheinwald

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Dr. W. Knauf
Hoechst AG, D-6230 Frankfurt/M.-Höchst

[**] Pheromone, 22. Mitteilung – 20. und 21. Mitteilung: H. J. Bestmann, J. Süß, O. Vostrowsky, Tetrahedron Lett. 1978, im Druck.