

Tabelle 1. Kinetik des 1,3-Cl/H-Austauschs (4)→(8).

Solvans	<i>T</i> [°C]	<i>k</i> · 10 ⁵ [s ⁻¹]	<i>A</i> · 10 ⁻¹³ [s ⁻¹]	<i>E_a</i> [kcal/mol]
Benzol	72.5	1.14	7.9	29.76
	81	3.57		
	91	10.40		
Dioxan	72.5	1.74	6.02	29.32
	81.5	4.98		
	92.5	17.50		
Nitrobenzol	98.5	34.30	3.82	29.9
	74	2.64		
	82.5	6.88		
	91.5	19.60		

Arbeitsvorschrift

(4) und (6): In Lösungen von (3)^[4] bzw. (5) in CH₂Cl₂ wird Chlor eingeleitet, bis die exotherme Reaktion abklängt. (4) ist eine farblose Flüssigkeit, Kp = 25 °C/12 Torr; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.66; ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -73.5. – (6) wird nach Abdampfen von CH₂Cl₂ als Feststoff erhalten, der bei 65 °C/0.02 Torr sublimiert; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.83.

(8): (4) wird 4 h auf 100 °C erhitzt und dann bei 55 °C/10 Torr destilliert. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.66 (s, 3 H), 5.03 (s, 2 H), 5.36 (q, 1 H).

(16): Eine Lösung von (6) in CHCl₃ wird 18 h unter Rückfluß erhitzt; das entstandene (16) wird im Kugelrohrapparat bei 35 °C/0.2 Torr destilliert. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.76 (s, 3 H), 5.15 (s, 2 H). Wird die Umsetzung in Gegenwart von Cl₂ durchgeführt, so entsteht (18).

Kinetische Messungen: Eine Lösung von 0.1 g (4) in 0.5 mL Solvens wird in einem NMR-Röhrchen in einem thermostatierten Bad eine definierte Zeit erhitzt. Die Geschwindigkeitskonstanten werden ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt; aus einer Arrhenius-Auftragung erhält man jeweils die Konstante *A* und die Aktivierungsenergie *E_a*.

Eingegangen am 16. Juni 1981 [Z 919]

- [1] F. Huys, R. Merényi, Z. Janousek, L. Stella, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 650 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 615 (1979).
- [2] Z. Janousek, F. Huys, L. René, M. Masquelier, L. Stella, R. Merényi, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 651 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 616 (1979).
- [3] F. Huys, Dissertation, Université Louvain-la-Neuve 1979.
- [4] Y. L. Yagupolskij, B. K. Kerzhner, L. M. Yagupolskij, Zh. Org. Khim. 12, 2213 (1976); J. Org. Chem. USSR 12, 2148 (1976).
- [5] Alle neuen Verbindungen wurden durch MS sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

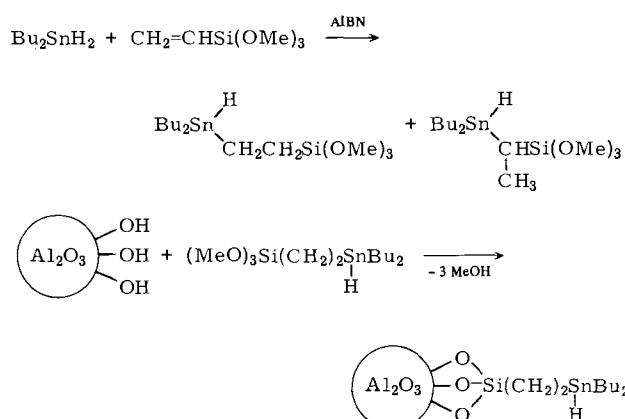
Heterogene Hydrierung organischer Halogenverbindungen durch trägerfixierte Organozinnhydride^[**]

Von Herbert Schumann und Bernd Pachaly^[*]

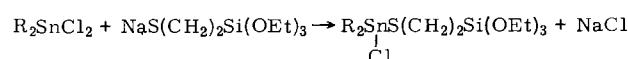
Organozinnhydride, speziell Tributylstannan, sind als Hydrierungsmittel in der organischen Synthese unentbehrlich^[1]. So lassen sich damit z. B. Alkylhalogenide in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe umwandeln, wobei

aus dem Organozinnhydrid ein Organozinnhalogenid gebildet wird, das vom Reduktionsprodukt getrennt werden muß. Die Trennung entfällt bei Verwendung polymerer und deshalb unlöslicher Reagentien wie an Polystyrol gebundenen Organozinnhydriken^[2]. Um das Verfahren zu verbessern – insbesondere die Stabilität und Regenerierbarkeit des Reagens – haben wir lösliche Organozinnhydride an festen *anorganischen* Trägern fixiert.

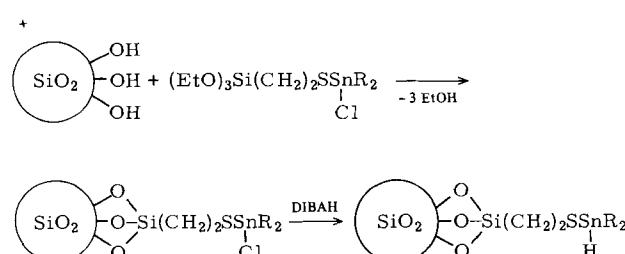
Durch Hydrostannierung von Trimethoxy(vinyl)silan mit Dibutylstannan entsteht ein Isomerengemisch aus Di-butyl(1- und -2-trimethoxysilyl-ethyl)-zinnhydrid, das mit Aluminiumoxid oder Silicagel unter Abspaltung von Methanol reagiert:



Eine zweite Möglichkeit bietet die Fixierung endständig triethoxysilylierter Organozinnhalogenide auf Silicagel oder Aluminiumoxid und anschließender Hal/H-Austausch mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH):



R = Bu, Kp = 185–189 °C/13 Torr
R = Ph, Kp = 190 °C/10 Torr



Mit durchschnittlich 1.3 Molekülen Organozinnverbindung pro nm² Feststoffoberfläche (gravimetrische Bestimmung) erreichten wir so einen für derartige Reagensfixierungen zu erwartenden Wert (0.5 bis 1.5 Moleküle/nm² Träger)^[3]. Der wirksame Wasserstoff wurde indirekt durch Reaktion mit CH₃I (Messung des freiwerdenden CH₄) zu durchschnittlich 48% aktives Organozinnhydrid bezogen auf die fixierte Substanzmenge ermittelt. Im einzelnen konnten die in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten an Kohlenwasserstoff bei der Reduktion von Alkylhalogeniden mit dem modifizierten Reagens bei 40 °C in Cyclohexan nach 2 h erzielt werden. 1,1-Dichlor-2,2-diphenylcyclopropan (DCDPCP) wird innerhalb 24 h vollständig zu 1,1-Diphenylcyclopropan (DPCP) reduziert (NMR-Nachweis).

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. B. Pachaly
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Paul Rauschert KG unterstützt.

Tabelle 1. Reduktion von Alkylhalogeniden mit trägerfixierten Organozinnhydriden.

Reduktionsmittel (aktive Menge in mmol)	Substrat g (mmol)	Produkt mL (% Umsatz bez. auf Zinnhydrid)
$\boxed{\text{SiO}_2}$ — $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SSnBu}_2\text{H}$ (15.6)	CH_3I 4.5 (32)	CH_4 140 (40)
$\boxed{\text{SiO}_2}$ — $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SSnPh}_2\text{H}$ (0.27)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 3.0 (22)	C_4H_{10} 2.4 (40)
$\boxed{\text{Al}_2\text{O}_3}$ — $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SnBu}_2\text{H}$ (8)	CH_3I 1.5 (11)	CH_4 85 (48)
$\boxed{\text{Al}_2\text{O}_3}$ — $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SnBu}_2\text{H}$ (2)	DCDPCP 0.43 (2)	DPCP 100%

Arbeitsvorschrift

2.73 g (13 mmol) Di-n-butylzinnhydrid, 1.93 g (13 mmol) Trimethoxy(vinyl)silan und 100 mg Azoisobutyronitril (AIBN) werden 24 h bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch (νSnH 1795 cm^{-1}) wird in 200 mL Ether gelöst und mit 29 g getrocknetem Al_2O_3 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen von der Lösung, Waschen mit Ether und Trocknen erhält man 33.8 g beladenes Al_2O_3 . Ein Testversuch mit CH_3I ergibt als Anteil von aktivem Organozinnhydrid 0.17 mmol/g Trägermaterial.

Die fixierten Reduktionsmittel (mit 6 mL Cyclohexan/g) werden mit Alkylhalogenid umgesetzt (Tabelle 1). Nach 2 h bei 40 °C ist die Gasentwicklung abgeschlossen. Die fixierten Organozinnhalogenide lassen sich durch Reaktion mit Diisobutylaluminiumhydrid in Ether/Toluol wieder in die Organozinnhydride zurückverwandeln (Aktivitätsverlust 57%).

Eingegangen am 12. März 1981 [Z 902]

CAS-Registry-Nummern:

CH_3I : 74-88-4 / $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$: 109-65-9 / DCDPCP: 3141-42-2 / $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SSn}(\text{Cl})\text{Bu}_2$: 79593-37-6 / $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SSn}(\text{Cl})\text{Ph}_2$: 79593-38-7 / $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{H})\text{Bu}_2$: 79593-39-8 / $(\text{MeO})_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Sn}(\text{H})\text{Bu}_2$: 79593-40-1 / Al_2O_3 : 1344-28-1 / SiO_2 : 7631-86-9.

[1] H. G. Kuivila, *Synthesis* 1970, 499.

[2] N. M. Weinshenker, G. A. Crosby, J. Y. Wong, *J. Org. Chem.* 40, 1966 (1975).

[3] R. G. Bowman, R. L. Burwell Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2877 (1979).

Koordination kationischer Platinkomplexe in der zweiten Sphäre durch Kronenether: Struktur von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Dibenzo-[30]kronen-10}]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.6$)^{1**}

Von Howard M. Colquhoun, J. Fraser Stoddart,
David J. Williams, John B. Wolstenholme und
Ryszard Zarzycki^{1*}

Schon 1913 hatte Werner^[1] – er sprach von „Bindungen innerer und äußerer Sphäre“ – die Möglichkeit angedeutet,

[*] Dr. H. M. Colquhoun
Corporate Laboratory, Imperial Chemical Industries Ltd.
P.O. Box 11, The Heath, Runcorn, Cheshire WA7 4QE (England)
Dr. J. F. Stoddart [¹], J. B. Wolstenholme
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (England)
Dr. D. J. Williams, R. Zarzycki
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Science Research Council (United Kingdom) unterstützt.

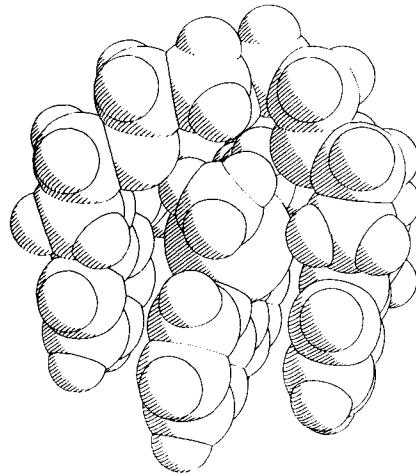


Abb. 1. Computerzeichnung eines nach den Ergebnissen der Röntgen-Strukturanalyse konstruierten Kalottenmodells des 1:1-Adduks von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ und DB30C10. Ein direkter Vergleich mit der Darstellung in Abbildung 2 ist notwendig, um die Strukturdetails vollständig wahrzunehmen. Kristalle von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2(\text{DB30C10})]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2 \cdot \text{ca. } 0.6 \text{ H}_2\text{O}$ sind monoklin; Raumgruppe P_{2_1}/n ; $a = 16.081(2)$, $b = 15.912(2)$, $c = 18.718(2)$ Å, $\beta = 101.34(1)$, $V = 4696$ Å³, $Z = 4$, $\rho_c = 1.74$ g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 72$ cm⁻¹. Von 5250 unabhängigen Reflexen ($\theta \leq 50^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) wurden 453 als nichtbeobachtet klassifiziert; die Struktur wurde mit der Schweratommethode bestimmt (anisotrope Verfeinerung mit Absorptionskorrektur bis $R = 0.053$).

tet, daß bei Übergangsmetallkomplexen eine Koordination in der zweiten Sphäre („second sphere coordination“)^[2] auftreten kann. Heute gilt als sicher^[3], daß die in NH_3 -Übergangsmetallkomplexen in der zweiten Sphäre koordiniert

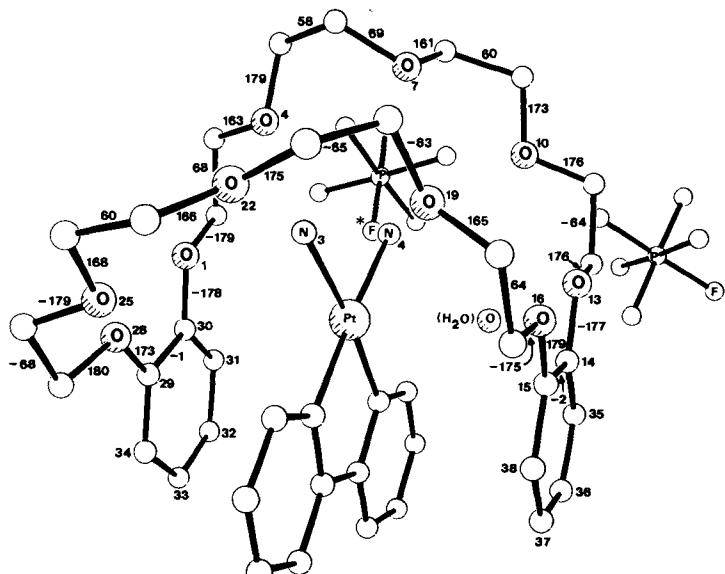


Abb. 2. Struktur von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2(\text{DB30C10})]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2 \cdot \text{ca. } 0.6 \text{ H}_2\text{O}$ im Kristall. Bindungslängen [Å] im Wirtmolekül: C—O (mit Ausnahme von $\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{O}$): 1.39–1.45, $\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{O}$: 1.35–1.37. Bindungswinkel [°] im Wirtmolekül: COC (mit Ausnahme von $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{OC}$): 110–115, $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{OC}$: 116–118. Torsionswinkel [°] (OCOC und CCOC) im Wirtmolekül sind neben den betreffenden CC- und CO-Bindungen angegeben. Länge der Wasserstoffbrückenbindung $R_{\text{N} \cdots \text{X}}$ [Å] und Winkel θ_{N} sowie θ_{H} zwischen den Ebenen COC und a) den NO-Vektoren und b) den HO-Vektoren: $R_{\text{N}4 \cdots \text{O}4} = 3.02$, a) 36, b) 37; $R_{\text{N}4 \cdots \text{O}10} = 2.90$, a) 0, b) 14; $R_{\text{N}3 \cdots \text{O}19} = 2.99$, a) 15, b) 24; $R_{\text{N}4 \cdots \text{F}} = 3.20$ (die H-Atome konnten lokalisiert werden). (Für N4 war eine „rigid body“-Verfeinerung möglich. Da die thermischen Parameter bei N3 anisotrop sind, war hier eine „rigid body“-Verfeinerung für den NH-Liganden nicht möglich; die Position des H-Atoms, das über eine Wasserstoffbrücke an O19 gebunden ist, wurde durch Elektronendichtedifferenzmessungen bestimmt.) Abstände [Å] zwischen den aromatischen Ringen in Gast- und Wirtmolekül: bpy-Benzolring (14/38)=3.45 (Minimum), 3.47 (Durchschnitt); bpy-Benzolring (29/34)=3.48, 352. Winkel [°] zwischen den Ebenen der aromatischen Ringe: bpy-Benzolring (14/38)=0.9; bpy-Benzolring (29/34)=2.2; Benzolring (14/38)-Benzolring (29/34)=1.4.