

Die Addukt-Bildungskonstanten  $K$  in Abhängigkeit einiger Anionen  $X^-$  zeigt Tabelle 1.

Tab. 1. Addukt-Bildungskonstanten von  $N$ -2,6-DCIBCh $^+$ X $^-$ -Salzen mit n-Butylamin bei 20 °C in  $CHCl_3$ , in Vergleich zu den Radien der Anionen  $X^-$ .

$X^-$	$J^-$	$Br^-$	$Cl^-$	$NO_2^-$	$N_3^-$
$K$ [1/Mol]	7,7	9,0	14,5	28	78
$r$ [Å]	2,20	1,96	1,81	1,55	1,53

Die Zunahme von  $K$  mit abnehmendem Radius von  $X^-$  dürfte sterisch bedingt sein, da das Amin als Elektronen-Donator in  $CHCl_3$  mit den Ionenpaaren  $N$ -2,6-DCIBCh $^+$ X $^-$  reagiert. IR-Messungen an Addukten wie (1) zeigen breite, diffuse Banden um 3000 bis 2000  $cm^{-1}$ , die für eine Wasserstoff-Brückenbindung  $\text{NH}^+\cdots\text{X}^-$  typisch sind [7] und somit die Struktur (1) bestätigen.

Eingegangen am 31. Mai 1963 [Z 522]

[1] A. G. Evans et al., Trans. Faraday Soc. 47, 711 (1951); 50, 16, 470, 568 (1954); 51, 481 (1955); 52, 332 (1956); J. chem. Soc. (London) 1957, 1021.

[2] W. Rüttiger, Dissertat. Würzburg 1957.

[3] G. Briegleb u. W. Jung, unveröffentl.

[4] F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. 600, 21, 176 (1956), weist auf die Möglichkeit einer 2- oder 4-Addition von Piperidin an Cycloimmonium-Salze hin.

[5]  $N$ -CH<sub>3</sub>-1,2-Dihydrochinolin nach P. Karrer u. K. Sutterkostic, Helv. chim. Acta 39, 677 (1956).

[6] W. Jung, Dissertat. Würzburg 1963.

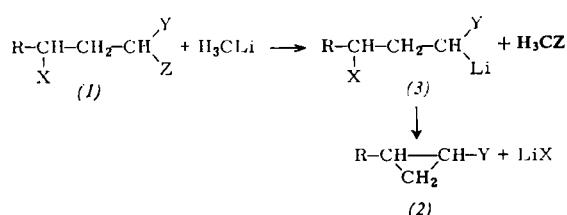
[7] U.a. G. Briegleb u. H. Delle, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 347 (1960); R. Mecke u. W. Kutzelnigg, ibid. 64, 1108 (1960).

## Synthese von Cyclopropylhalogeniden

Von Priv.-Doz. Dr. W. Kirmse [1]  
und Dipl.-Chem. B. Graf v. Wedel

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

1.1.3-Trihalogenalkane (1) (zugänglich durch peroxyd-katalysierte Addition von Haloformen an Olefine [2]) lassen sich durch Umsetzung mit Methylolithium in Äther bei -20 bis -30 °C in Cyclopropylhalogenide (2) überführen. Aus 1.1.3-Tribrompropan (1a) erhielten wir in 60-65 % Ausbeute Cyclopropylbromid (2a), identisch mit einem durch Hunsdiecker-Abbau von Cyclopropancarbonsäure [3] gewonnenen Präparat. 1.1.3-Tribrombutan (1b) lieferte *cis*- und *trans*-1-Brom-2-methylcyclopropan (2b). Bei diesem Ringschluß bleibt 1-ständiges Halogen erhalten, denn 1.1-Dibrom-3-chlorpropan (1c) ergab ausschließlich Cyclopropylbromid (2a), 1.3-Dibrom-1-chlorpropan (1d) dagegen Cyclopropylchlorid (2c). Die Reaktion beginnt mit einem Halogen-Metall-Austausch, dem die 1.3-Eliminierung von Lithiumhalogenid folgt.



(1a):  $R=H$ ,  $X=Y=Z=Br$ ; (1b):  $R=CH_3$ ,  $X=Y=Z=Br$ ; (1c):  $R=H$ ,  $X=Cl$ ,  $Y=Z=Br$ ; (1d):  $R=H$ ,  $X=Z=Br$ ,  $Y=Cl$ ; (2a):  $R=H$ ,  $Y=Br$ ; (2b):  $R=CH_3$ ,  $Y=Br$ ; (2c):  $R=H$ ,  $Y=Cl$ ; (2d):  $R=H$ ,  $Y=J$ ; (2e):  $R=CH_3$ ,  $Y=J$ .

Umsetzung von (1a), (1b) oder (1c) mit Methylolithium in Gegenwart von Lithiumjodid führte zu einem Gemisch von Cyclopropylbromiden (2a), (2b) und Cyclopropyljodiden (2d), (2e). Cyclopropyljodid (2d) wurde kürzlich in einer mehrstufigen Synthese dargestellt [4]; die physikalischen Daten, besonders das Kernresonanzspektrum, stimmen mit unserem Präparat überein. Da weder die Trihalogenalkane (1a), (1b), (1c) noch die Cyclopropylbromide (2a), (2b) unter den angewandten Bedingungen mit Lithiumjodid reagieren, muß die Substitution an der metallorganischen Zwischenstufe (3) stattfinden. Unsere Befunde zeigen einen Zweistufen-Mechanismus der  $\alpha$ -Eliminierung an geminalen Dihalogeniden.

Eingegangen am 12. Juni 1963 [Z 524]

[1] Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn.

[2] M. S. Kharasch et al., J. Amer. chem. Soc. 68, 154 (1946); 69, 1100, 1105 (1947); J. org. Chemistry 13, 895 (1948).

[3] J. D. Roberts u. V. C. Chambers, J. Amer. chem. Soc. 73, 3176 (1951).

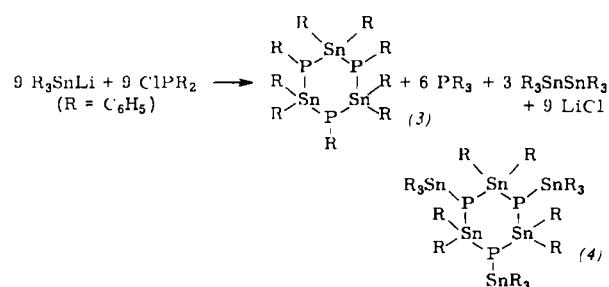
[4] D. E. Applequist u. D. F. O'Brien, J. Amer. chem. Soc. 85, 743 (1963).

## Organo-zinn-phosphide

Von Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. H. Köpf und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Eine Veröffentlichung über Ge-organische Verbindungen [1] veranlaßt uns, kurz über die Synthese entsprechender Sn-Verbindungen zu berichten, von denen bis jetzt erst ein einziger Vertreter kurz erwähnt wurde [2]. Bei der Umsetzung von Zinntetraphenyl mit elementarem Phosphor entstehen, abhängig von Temperatur und Mengenverhältnis der Ausgangsprodukte, verschiedene Organo-zinnphosphide, die auch noch auf drei anderen Wegen darstellbar sind: 1. Aus Diorganyl-lithiumphosphid mit Organozinnhalogenid, 2. aus Diorganylphosphinen mit Organozinnhalogeniden in Gegenwart tertiärer Amine und 3. aus Lithium-zinntrioxylen mit Organochlorphosphinen. Nach 1. und 2. erhält man z.B.  $(C_6H_5)_2P-Sn(C_6H_5)_3$  (1), Fp 126 °C, und  $(C_6H_5)_2P-Sn(C_4H_9)_3$  (2), Fp 60 °C, nach 3. z. B. (3), Fp 64 °C.



Bei Verwendung von  $RP_2Cl$  erhält man (4), Fp 99 °C. (1), (3) und (4) entstehen auch direkt aus  $SnR_4$  und Phosphor. Sie werden an der Luft rasch zu Organozinnphosphonaten oxidiert [(1) und (2) leichter als (3) und (4)] und von alkoholischer NaOH in charakteristische Bruchstücke gespalten. An die P-Atome läßt sich leicht  $CH_3J$  addieren.

Eingegangen am 18. Juni 1963 [Z 525]

[1] F. Glockling u. K. A. Hooton, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 146.

[2] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 92, 227 (1959).