chenkultur, daß von den daraus isolierten Alkaloiden Chanoclavin, Agroclavin, Elymoclavin und Penniclavin das Chanoclavin eine wesentlich höhere spezifische Aktivität hatte als die drei anderen Alkaloide [42]. Es kann somit nicht aus diesen entstanden sein. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß nach *Arigoni* [43] die Hydroxymethylgruppe des Chanoclavins zum Ring C trans-ständig ist. Wir vermuten daher, daß Chanoclavin auch durch eine Nebenreaktion gebildet werden kann, indem die sonst zur Umwandlung von Agroclavin in Elymoclavin dienende Oxydation stattfindet, bevor der Ring D geschlossen wird.

Eingegangen am 11. Dezember 1962 [A 282]

[42] *F. Weygand, H.-G. Floß* u. *U. Mothes*, unveröffentlicht.

[43] *D. Arigoni*, Persönliche Mitteilung.

ZUSCHRIFTEN

Zur Beweglichkeit des Hydrid-Wasserstoffs in Trialkyl-zinn-, -germanium- und -silicium-hydriden

Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann und Dipl.-Chem. R. Sommer

Chemisches Institut der Universität Gießen

Organozinnhydride werden leicht an Olefine, Alkine, Azomethine und Carbonylverbindungen addiert [1], radikalisch [2,3] oder auch polar [3,4]. Dies veranlaßte uns, die Beweglichkeit des Hydridwasserstoffs im Organozinnhydrid-Molekül zu untersuchen. Mischt man äquimolare Mengen Triisobutylzinn-hydrid *(1)* und Triäthylzinndeuterid *(2)* bei 40 °C, so ist ohne Katalysatoren (z. B. Spuren von Al-alkylen) bereits nach 25 min eine völlige Gleichverteilung nach (a) eingetreten (Tabelle 1):

$$\underset{(1)}{R'_3SnH} + \underset{(2)}{R_3SnD} \rightleftharpoons \underset{(3)}{R'_3SnD} + \underset{(4)}{R_3SnH} \qquad (a)$$

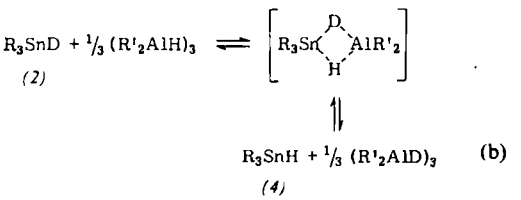
Tabelle 1. H-D-Austausch nach (a) zwischen äquimolaren Mengen $(i\text{-}C_4H_9)_3SnH$ und $(C_2H_5)_3SnD$

[min]	1,8	5,4	10,9	22,7
$C_2H_5)_3SnH$ *(4)*, Mol-%	4,2	11	19	24

Die vorgewärmten Substanzen wurden unter Argon in eine temperierte Destillationsapparatur pipettiert und dann gerührt. Nach einer vorgegebenen Zeit (s. Tabelle 1) verminderten wir plötzlich den Druck auf 12 Torr, wobei innerhalb einiger Sekunden etwas *(2)* und Triäthylzinn-hydrid *(4)* übergingen. Letzteres wurde IR-spektroskopisch (1805–1815 cm^{-1}) bestimmt. Jeder Meßpunkt in Tabelle 1 stammt aus einem eigenen Ansatz. Die Trialkylzinn-deuteride stellten wir analog den Hydriden [5] aus den Trialkylzinn-chloriden und Diäthylaluminium-deuterid [6] dar:

$(C_2H_5)_3SnD$ *(2)*: Kp_{11} 35–37 °C, n_D^{20} 1,4702, νSnD 1304 cm^{-1}; $(i\text{-}C_4H_9)_3SnD$ *(3)*: Kp_{11} 104–106 °C, n_D^{20} 1,4697, νSnD 1302 cm^{-1}; $(C_6H_5)_3SnD$ [7]: $Kp_{0,002}$ 152–156 °C (kristallin bei 20 °C), n_D^{28} 1,6318, νSnD 1323 cm^{-1}.

Der H–D-Austausch zwischen *(2)* und der äquimolaren Menge Diisobutylaluminium-hydrid nach (b) führt bei 50 °C schon nach 3 min – unserem ersten Meßwert – zu äquimolaren Mengen *(2)* und *(4)*:



Einen analogen Übergangszustand möchten wir auch bei (a) annehmen, jedoch muß seine Konzentration klein sein: kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an Trialkylzinn-hydriden ergaben das einfache Formelgewicht [1].

Ein zu (b) analoges Gleichgewicht trat selbst bei 60 °C nicht auf, als wir Triäthylsilicium- und Triäthylgermanium-hydrid mit der äquimolaren Menge Diäthylaluminium-deuterid rührten. Als Ursache für diese Unterschiede möchten wir die stärkere Polarisierbarkeit der Sn-H-Gruppe und die so erleichterte Bildung der Übergangskomplexe annehmen.

Eingegangen am 24. Juni 1963 [Z 528]

[1] Zusammenfassung: *W. P. Neumann*, Angew. Chem. *75*, 225 (1963).

[2] *W. P. Neumann, H. Niermann* u. *R. Sommer*, Angew. Chem. *73*, 768 (1961); Liebigs Ann. Chem. *659*, 27 (1962); *R. Calas, J. Valade* u. *J. C. Pommier*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. *255*, 1450 (1962).

[3] *W. P. Neumann* u. *E. Heymann*, Angew. Chem. *75*, 166 (1963).

[4] Für die nicht katalysierte Addition an Olefine nehmen *J. G. Noltes* u. *G. J. M. van der Kerk* [Chimia *16*, 122 (1962); dort weitere Literatur] einen polaren Mechanismus an.

[5] *W. P. Neumann*, Angew. Chem. *73*, 542 (1961); *W. P. Neumann* u. *H. Niermann*, Liebigs Ann. Chem. *653*, 164 (1962).

[6] *G. Wilke* u. *H. Müller*, Liebigs Ann. Chem. *618*, 267 (1958).

[7] *H. G. Kuivila, L. W. Menapace* u. *C. R. Warner* [J. Amer. chem. Soc. *84*, 3584 (1962)] erwähnen diese Substanz, jedoch ohne Angaben über Darstellung und Eigenschaften.

Über die Darstellung eines stabilen, nicht aromatischen Diazoniumsalzes

Von Dr. H. Reimlinger

Union Carbide European Research Associates, S. A., Brüssel

Aliphatische Diazoniumsalze sind hypothetische Zwischenprodukte der Desaminierungsreaktion. Auf Grund der Cyclisierungsreaktion des α-Pyridinylphenyl-diazomethans zum Triazolderivat war anzunehmen [1], daß beim γ-Pyridinylphenyl-diazomethan die Möglichkeit besteht, bei Zugabe einer starken Säure ein stabiles nichtaromatisches Diazoniumsalz zu erhalten.

Die durch Oxydation des Hydrazons von 4-Benzoylpyridin mit Silberoxyd in Pentan erhaltene rote Lösung der Diazoverbindung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Petroläther (Kp 40–60 °C) umkristallisiert. Fp 64,5–66 °C (IR-Absorption in KBr: $N\equiv N$ 4,90 μ). Die analysenreine Diazoverbindung wurde in Äther gelöst und Trichloressigsäure zugegeben, wobei das Diazoniumsalz als gelboranger Niederschlag ausfiel. Zersp. 97 °C (IR-Absorption in KBr: $N\equiv N$ 4,85 μ; $=\overset{\oplus}{N}<_{H}$ breite Bande 3,5–4,4 μ). Die Elementaranalyse liefert Werte, die die Bruttoformel $C_{14}H_{10}O_2N_3Cl_3$ bestätigen. Die gelbe Lösung des Salzes in Wasser ist relativ stabil.