

stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert aus Chloroform, Methanol, Methanol/Aceton/Methylacetat (oder Äther) sowie Chloroform/Aceton/Methylacetat (oder Äther).

Eingegangen am 15. April 1969 [Z 46]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. R. Fuks, G. S. D. King und Prof. Dr. H. G. Viehe [**]
Union Carbide European Research Associates S. A.
95, rue Gatti de Gamond, Brüssel 18 (Belgien)

[**] Neue Adresse: Universität Louvain.

[1] Heterosubstituierte Acetylene, 22. Mitteilung. — 21. Mitteilung: V. Jäger u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 81, 259 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 273 (1969).

[2] Übersicht s. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 79, 744 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 767 (1967); H. G. Viehe: *Chemistry of Acetylenes*. Kap. 12, Marcel Dekker, New York 1969.

[3] R. Fuks, R. Buille u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 78, 594 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 585 (1966); R. Fuks u. H. G. Viehe, *Chem. Ber.*, im Druck.

[4] M. E. Kuehne u. P. J. Sheeran, *J. org. Chemistry* 33, 4406 (1968).

[5] H. G. Viehe, R. Fuks u. M. Reinstein, *Angew. Chem.* 76, 571 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 581 (1964).

[6] J. Ficini u. C. Barbara, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 871.

[7] M. Franck-Neumann, *Tetrahedron Letters* 1966, 341.

[8] M. H. Rosen, *Tetrahedron Letters* 1969, 647.

[9] W. E. Truce, R. H. Bavy u. P. S. Bailey, *Tetrahedron Letters* 1968, 5651.

[10] H. G. Viehe, R. Buille, R. Fuks, R. Merényi u. J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 79, 53 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 77 (1967).

[11] M. Delaunols u. L. Ghosez, *Angew. Chem.* 81, 33 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 72 (1969).

[12] J. Ficini u. A. Krief, *Tetrahedron Letters* 1968, 947.

[13] W. J. Adams u. D. H. Hey, *J. chem. Soc. (London)* 1951, 1525.

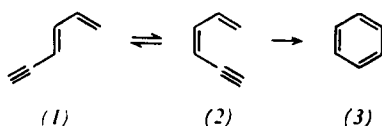
Benzol durch Pyrolyse von *cis*- und *trans*-1,3-Hexadien-5-in

Von H. Hopf und H. Musso[*]

Zu polycyclischen Kohlenwasserstoffen führende Photoisomerisierungen von Benzol und einigen seiner Derivate sind seit längerer Zeit bekannt^[1]. Unter bestimmten Photolysebedingungen treten jedoch auch acyclische Kohlenwasserstoffe auf. So wird Benzoldampf durch Licht der Wellenlänge 1849 Å primär in Fulven und *cis*-1,3-Hexadien-5-in (2) umgewandelt; (2) geht sekundär in das *trans*-Isomere (1) über. Mit Licht der Wellenlänge 2537 Å erfolgt im Gaszustand eine rasche *cis-trans*-Isomerisierung von (1) und (2) sowie eine langsame Umsetzung dieser Verbindung in Benzol und Fulven^[2].

Bei der Cyclisierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist das Wechselspiel von thermischer und photochemischer Anregung von Interesse^[3], weshalb wir die Pyrolyse der Hexadiene (1) und (2) untersuchten.

Gaschromatographisch reine Proben von (1) und (2)^[4] sind im Gaszustand (35–70 Torr) bis mindestens $224 \pm 1^\circ\text{C}$ stabil. Bei $274 \pm 1^\circ\text{C}$ lagern sich jedoch beide unter gleichzeitiger *cis-trans*-Isomerisierung in Benzol um.



Ausgehend von (1) erhält man in 90 min bei 274°C neben geringen Mengen polymeren Materials ein Gemisch aus 64% (1), 11% (2) und 25% (3); aus (2) analog 9% (1), 55% (2)

und 36% (3) (nach der Dreiecksmethode gaschromatographisch bestimmt: 50-m-Golaysäule, Polypropylenglykol, 30°C ; relative Retentionszeiten: (1) 1.00, (2) 0.91 und (3) 0.73).

Da es aus geometrischen Gründen unwahrscheinlich ist, daß (3) direkt aus (1) entsteht, wird bei der Bildung von (3) aus (1) zunächst eine Isomerisierung von (1) zu (2) angenommen. Bei der präparativen Umwandlung von (2) (0.6 g) bei 510°C im Stickstoffstrom kann (3) mit 50% Ausbeute isoliert werden^[5], wenn das Gasmisch nur 45 s im mit Raschigringen gefüllten Rohr verweilt. Dabei fällt mit ca. 20% ein höher siedendes Gemisch aus mindestens fünfzehn Komponenten an, in dem gaschromatographisch bisher Styrol und Naphthalin erkannt wurden.

Weitere Versuche müssen zeigen, ob es sich hier — wie es nach den Nebenprodukten zu erwarten ist — um eine Radikalreaktion und um den letzten Schritt bei der Berthelotischen Benzolsynthese handelt^[6].

Eingegangen am 13. Juni,
in veränderter Form am 11. Juli 1969 [Z 48]

[*] Dr. H. Hopf und Prof. Dr. H. Musso
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Postfach 6380

[1] H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 77, 768 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 746 (1965); D. Bryce-Smith, *Pure appl. Chem.* 16, 47 (1968); D. M. Lemal u. J. P. Lokensgard, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 5934 (1966).

[2] L. Kaplan, S. P. Walch u. K. E. Wiltzsch, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5646 (1968).

[3] Zusammenfassung: G. B. Gill, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* 22, 338 (1968).

[4] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim u. Y. Gaoni, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1682 (1961).

[5] Kp und Spektren stimmten mit den Daten von authentischem Benzol überein.

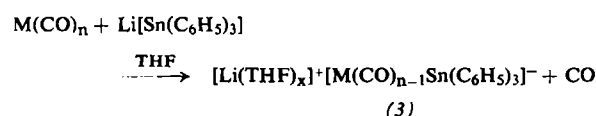
[6] M. Berthelot, *Liebigs Ann. Chem.* 141, 173 (1867).

Komplexchemisches Verhalten von Stannanidionen: Tetrakis(trichlorstannanido)niccolat(0)^[1]

Von Th. Kruck und B. Herber[*]

Nicht nur Silanidionen $[\text{SiR}_3]^-$ (R = Alkyl und Aryl)^[1] haben zu Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen eine hohe Komplexbildungstendenz, sondern auch die homologen Stannanidionen $[\text{SnR}_3]^-$ (R = Aryl, Halogen). Dies konnte bei der Umsetzung von Triphenylstannanid $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ (1) und Trichlorstannanid $[\text{SnCl}_3]^-$ (2) mit Metallcarbonylen gezeigt werden.

Die heftige Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit dem Lithiumsalz^[2] von (1) (Molverhältnis 1.5:1) in Diäthyläther/Tetrahydrofuran (THF) liefert nach



nahezu quantitativ die monosubstituierten Carbonylmetallate (3). Sie wurden als solvatisierte Lithiumsalze und in Form der thermisch und gegenüber Luft besonders stabilen Komplexsalze $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (gelbgrüne Kristalle, $\nu_{\text{CO}} = 2001 (\text{A}_1)$, $1923 (\text{A}_1)$, $1897 (\text{E}_1)$ und $1877 (\text{E}_1) \text{ cm}^{-1}$; Suspension in Nujol) und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Ni}(\text{CO})_3\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (bronzefarbene Blättchen, $\nu_{\text{CO}} = 2001 (\text{A}_1)$ und $1962 (\text{E}) \text{ cm}^{-1}$; Lösung in Dimethylsulfoxid (DMSO)) isoliert.

Eine weitere CO-Substitution war wegen der beträchtlichen Verfestigung der Metall-CO-Bindung durch die Monosubstitution noch nicht möglich. Primär unter Disproportionierung