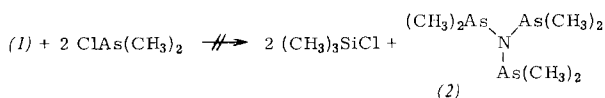


Methylolithium an der As–N-Bindung unter Bildung von $[(CH_3)_3Si]_2NLi$ und $As(CH_3)_3$ gespalten. Das NMR-Spektrum von (1) [zwei Signale, Flächenverhältnis 1 ($\delta = -77,8$ Hz):3 ($\delta = -10,0$ Hz)] beweist, daß keine Silylwanderung von N zu As erfolgt ist. Mit überschüssigem Chlorarsin läßt sich (1) selbst bei 120 °C nicht nach



spalten.

Das gesuchte Tris-dimethylarsino-amin (2) erhielten wir in 50-proz. Ausbeute beim lösungsmittelfreien Umsatz von Bis-trimethylsilylamin und Dimethylchlorarsin (6-stündiges Erhitzen auf 100–120 °C) als farblose säulenförmige Kristalle (Fp = 22–25 °C, Kp = 57–58 °C/1 Torr). Sein NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal ($\delta = -69,0$ Hz). (2) ist extrem sauerstoff- und feuchtigkeits-empfindlich.

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 636]

[1] O. J. Scherer u. M. Schmidt, Angew. Chem. 75, 642 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 478 (1963); J. organometall. Chem., im Druck.

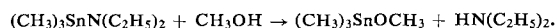
[2] U. Wannagat u. H. Niederpruem, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

Darstellung von Trimethylzinn-methoxyd

Von Priv.-Doz. Dr. E. Amberger, Dr. Maria-Regina Kula und Dipl.-Chem. J. Lorberth

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei der Umsetzung von Trimethylzinnchlorid mit Natrium-methoxyd konnte kein reines Trimethylzinn-methoxyd (1) isoliert werden [1]. Die Reindarstellung gelang nun durch vorsichtige Methanolyse von Trimethylzinn-diäthylamid bei –50 °C in Diäthyläther.



Nach Abziehen der flüchtigen Stoffe bei –50 bis –10 °C im Vakuum hinterbleibt Trimethylzinn-methoxyd als farbloses Pulver (95 % Ausbeute). Durch Sublimation bei 0,1 Torr kann es in Nadeln und Prismen erhalten werden. Oberhalb 45 °C zersetzt es sich allmählich und zeigt deshalb je nach Aufheizgeschwindigkeit einen Schmelzbereich von 45–75 °C. Das NMR-Spektrum (VARIAN A 60, 32 °C, gesättigte Lösung in CCl_4) zeigt zwei Signale im Verhältnis 1:3, die gegen das interne TMS-Signal um 209 bzw. 21,5 Hz nach niedrigeren Feldern verschoben sind. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten betragen $J_{119}SnCH_3 = 56,7$ Hz und $J_{117}SnCH_3 = 54,9$ Hz. Eine Kopplung mit den Protonen der über den Sauerstoff gebundenen Methylgruppe wird nicht beobachtet. Das IR-Spektrum (in Nujol) zeigt die Sn–O–C-Schwingung bei 1035 cm^{-1} und stimmt sonst mit dem früher angegebenen [1] überein.

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 637]

[1] E. Amberger u. M.-R. Kula, Chem. Ber. 96, 2562 (1963). Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemie für die großzügig gewährte Unterstützung.

Synthese eines Cyclodecapentaens

Von Prof. Dr. Emanuel Vogel und Dipl.-Chem. H. D. Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

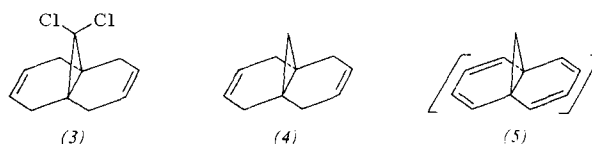
Für das 10 π -Elektronen enthaltende Cyclodecapentaen (1) ist nach der Hückel-Regel aromatischer Charakter zu erwarten [1]. Eine hohe Resonanzstabilisierung scheint bei (1) indessen nicht möglich, da der Kohlenwasserstoff wegen Überlappung der van der Waals-Radien der 1,6-ständigen Wasser-

stoffatome an den trans-Doppelbindungen keine planare Lage einzunehmen vermag.



Modellbetrachtungen zeigen, daß sich durch Austausch der beiden inneren Wasserstoffatome in (1) durch eine CH_2 -Gruppe eine weitgehende, wenn auch nicht vollständige Einebnung des Cyclodecapentaengerüsts erreichen lassen sollte.

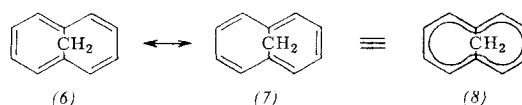
Zur Synthese von 1,6-Methano-cyclodecapentaen (2) [oder von (5)] ging man aus von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin [2]. Das Trien nimmt Dichlorcarben (aus $CHCl_3$ und K-tert.-butylat) mit hoher Selektivität [3] an der zentralen Doppelbindung auf, wobei (3), Fp = 83–84 °C, entsteht. Natrium in flüssigem Ammoniak führt (3) in (4) über, Kp = 80–81 °C/11 Torr, das mit Brom in der Kälte überwiegend ein Tetrabromid



vom Fp = 128–129 °C liefert. Dieses reagiert mit Basen wie alkoholischer KOH in guter Ausbeute zu dem gesuchten $C_{11}H_{10}$ -Kohlenwasserstoff; farblose Kristalle vom Fp = 28–29 °C.

Für den Kohlenwasserstoff kommen hauptsächlich drei Strukturen in Betracht: 1. (5); 2. (2) mit fluktuierender Struktur gemäß $(6) \rightleftharpoons (5) \rightleftharpoons (7)$; 3. (2) mit delokalisiertem π -Elektronensystem [(6)–(8)].

Das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoffs zeigt Maxima bei 256 m μ ($\epsilon = 68000$), 259 m μ ($\epsilon = 63000$) und 298 m μ ($\epsilon = 6200$) und deutet somit auf ein ausgedehntes konjugiertes System hin (mit (5) nicht vereinbar). Als besonders aufschlußreich erweist sich das NMR-Spektrum: es zeigt ein A_2B_2 -System (8 Protonen) im Bereich von 2,5–3,2 τ , zentriert bei 2,8 τ , sowie ein scharfes Signal bei 10,5 τ (2 Protonen). Die Absorption der olefinischen Protonen bei sehr niedrigem Feld, verbunden mit der starken Abschirmung der über dem peripheren Zehring befindlichen CH_2 -Protonen, kann als



ein Kriterium für das Vorhandensein eines Ringstroms [4] und demzufolge für die 1,6-Methano-cyclodecapentaen-Struktur (6)–(8) gewertet werden [5]. Das erheblich gespannte 1,6-Methano-cyclodecapentaen ist jedoch sicher keine aromatische Verbindung im klassischen Sinne, denn es entfaltet ähnlich dem [18]- und [30]-Annulen [6] olefinische Reaktivität.

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 638]

[1] Negativ geladene 10- π -Elektronen-Carbocyclen mit aromatischem Charakter, nämlich das Cyclooctatetraen-Dianion sowie das Cyclononatetraenyl-Anion beschrieben T. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 82, 3784 (1960), T. J. Katz u. P. J. Garratt, ibid. 85, 2852 (1963) bzw. E. A. LaLancette u. R. E. Benson, ibid. 85, 2853 (1963).

[2] W. Hückel u. H. Schlee, Chem. Ber. 88, 346 (1955).

[3] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 11, 673 (1963).

[4] L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky u. A. A. Bothner-By, J. Amer. chem. Soc. 84, 4307 (1962).

[5] Eine fluktuierende Struktur ist auf Grund der Lage der olefinischen Protonen im NMR-Spektrum wenig wahrscheinlich, bleibt jedoch vorläufig eine Alternative.

[6] F. Sondheimer, R. Wolovsky u. Y. Amiel, J. Amer. chem. Soc. 84, 274 (1962).