

konstanten sind: $a = 6,40 \text{ \AA}$, $b = 9,57 \text{ \AA}$, $c = 6,51 \text{ \AA}$, $\alpha = 93,0^\circ$, $\beta = 106,6^\circ$, $\gamma = 105,4^\circ$. Die Struktur wurde durch dreidimensionale Patterson- und Fouriersynthesen bestimmt. Der vorläufige R-Wert beträgt 20 %.

Eingegangen am 10. Januar 1968 [Z 707]

[*] Dr. M. L. Ziegler
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] S. F. A. Kettle u. L. E. Orgel, Chem. and Ind. 1960, 49.

[2] E. Schubert u. R. K. Sheline, Inorg. Chem. 5, 1071 (1966).

[3] R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).

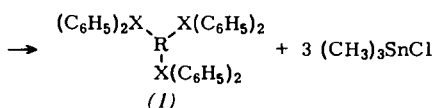
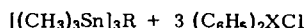
[4] W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora u. J. W. Wallis, J. chem. Soc. (London) 1960, 2182.

Einfache Synthese oligomerer Phenyl-phosphine und -arsine

Von H. Schumann, A. Roth und O. Stelzer[*]

Definiert zusammengesetzte oligomere Organo-phosphine und -arsine sowie Organophosphino-arsine waren bislang kaum bekannt. Neben Tetraorgano-diphosphinen und -diarsinen, sowie cyclischen Oligomeren wurde nur das Pentaphenyltriphosphan^[1] beschrieben und kürzlich die mögliche Bildung eines Tris(diphenylphosphino)arsins^[2] erwähnt. Wir fanden jetzt in der Umsetzung von Organozinnphosphinen und Organozinnarsinen mit Phenylphosphor- oder -arsenchlorid ein einfaches Verfahren, das stabile Verbindungen mit 2, 3 oder 4 miteinander verbundenen Phosphor- und/oder Arsen-Atomen mit guten Ausbeuten und in hoher Reinheit leicht zugänglich macht.

Tris(trimethylstannyl)phosphin und Tris(trimethylstannyl)-arsin reagieren in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur in Argonatmosphäre mit Diphenylphosphorchlorid oder Diphenylarsenchlorid unter Eliminierung von Trimethylzinnchlorid und Bildung von Tris(diphenylphosphino)phosphin (1a), Tris(diphenylphosphino)arsin (1b), Tris(diphenylarsino)phosphin (1c) bzw. Tris(diphenylarsino)arsin (1d):

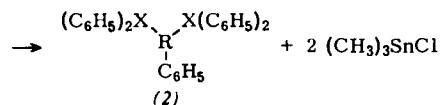
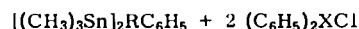


	X	R	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	P	P	118–120	85
(b)	P	As	120–123	59
(c)	As	P	169–172	60
(d)	As	As	143–147	51

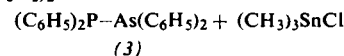
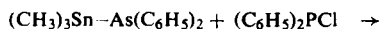
Nach sechsstündigem Rühren werden die ätherischen Lösungen im Vakuum eingengt und die Verbindungen durch Zusatz von Pentan gefällt. Trimethylzinnchlorid kann aus dem Filtrat mit quantitativer Ausbeute isoliert werden. Die Verbindungen (1a)–(1d), die durch mehrmaliges Umfällen aus Äther/Pentan in reiner Form erhalten werden, sind extrem sauerstoffempfindlich und zersetzen sich bei Luftzutritt augenblicklich unter Gelbfärbung. Nach der Zersetzung von (1a) konnten Triphenylphosphin, Tetraphenyldiphosphin und gelbes Phenylphosphin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$ isoliert werden.

Analog gelang es uns, durch Umsetzung von Diphenylphosphorchlorid oder Diphenylarsenchlorid mit Bis(trimethylstannyl)phenylphosphin oder Bis(trimethylstannyl)phenylarsin^[3] erstmals Bis(diphenylarsino)phenylphosphin (2a), Bis(diphenylphosphino)phenylarsin (2b) sowie Bis(diphenylarsino)phenylarsin (2c) und durch Umsetzung von Di-

phenylphosphorchlorid mit Trimethylstannyl-diphenylarsin Diphenylphosphino-diphenylarsin (3) zu synthetisieren:



	X	R	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	As	P	155–158	90
(b)	P	As	125–129	66
(c)	As	As	185–190	65



Fp = 115–117 °C; Ausb. 71 %

Die Verbindungen (2a)–(2c) und (3) gleichen in ihren Eigenschaften den dreifach substituierten Phosphinen und Arsenen, doch nimmt die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff in der Richtung $\text{RX}_3 \rightarrow \text{RX}_2 \rightarrow \text{RX}$, also mit zunehmender Substitution des Zentralatoms R durch Phenylreste, ab.

Alle Verbindungen sind in reiner Form farblose, kristalline Festkörper, die sich in Diäthyläther, Cyclohexan und aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr gut und ohne Zersetzung lösen. Die Strukturen konnten durch vollständige Elementaranalysen, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen und IR-Spektren gesichert werden^[4]. In den IR-Spektren findet man neben den von den Substituenten P und As abhängigen Schwingungsbanden der Phenylkerne die für die Symmetrie C_{3v} geforderten Banden $\nu_{\text{as}}\text{RX}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{RX}_3$ bei 486 und 427 cm^{-1} (1a), 357 und 280 cm^{-1} (1b), 311 und 274 cm^{-1} (1c) und 285 und 262 cm^{-1} (1d), die für die Symmetrie C_{2v} geforderten Banden $\nu_{\text{as}}\text{RX}_2$ und $\nu_{\text{s}}\text{RX}_2$ bei 354 und 282 cm^{-1} (2a), 311 und 293 cm^{-1} (2b) und 293 und 262 cm^{-1} (2c), sowie die für die Symmetrie C_3 geforderte Bande $\nu\text{P}-\text{As}$ bei 353 cm^{-1} (3).

Eingegangen am 1. und 15. Dezember 1967 [Z 693]

[*] Doz. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. A. Roth und
Dipl.-Chem. O. Stelzer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] E. Wiberg, M. Van Ghemen u. G. Müller-Schiedmayer, Angew. Chem. 75, 814 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 646 (1963).

[2] T. A. George u. M. F. Lappert, Chem. Commun. 1966, 463.

[3] H. Schumann u. A. Roth, unveröffentlicht.

[4] Perkin-Elmer 221, in Nujolsuspension, Beckman IR 11, in Nujolsuspension zwischen Polyäthylen.

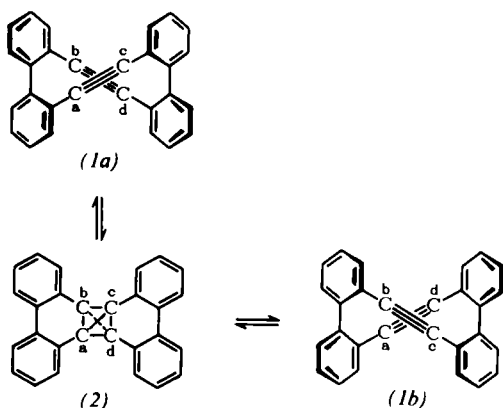
Synthese von 9,10,19,20-Tetradehydotetradibenzo- $[acgi]$ cyclododecen

Von H. A. Staab und E. Wehinger[*]

9,10,19,20-Tetradehydotetradibenzo $[acgi]$ cyclododecen (1), das uns wegen seiner gekreuzt fixierten Dreifachbindungen interessierte^[1], konnte erhalten werden, als Bis(2-bromphenyl)acetylen bei -40°C mit n-Butyllithium metalliert und mit wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid cyclisiert wurde. Präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF_{254} ; Benzin, 60 bis 70 °C/Benzol 1:1) ergab (1) in farblosen Kristallen vom Fp = 221–222 °C (aus Benzin, 60 bis 70 °C). Die Struktur (1) wird durch das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht (M^+ bei $m/e = 352$) und die Hydrierung (Pd/C, Benzol) zu 9,10,19,20-Tetrahydrotetradibenzo $[acgi]$ cyclododecen^[2] bewiesen. Die bemerkenswert kurz-

wellige UV-Absorption [$\lambda_{\max} = 240 \text{ nm}$ ($\epsilon = 72600$); 222 nm ($\epsilon = 73700$)] erklären wir mit der Verdrillung der aromatischen Ringe.

Modellbetrachtungen zeigen, daß für (1) ein völlig starres Kohlenstoffgerüst anzunehmen ist, in dem die vier Kohlenstoffatome der beiden Dreifachbindungen die Ecken eines verzerrten Tetraeders besetzen. Setzt man normale Valenzwinkel voraus, so müßten die Dreifachbindungen, deren Wirkungsradien zu $1,6 \text{ \AA}$ angenommen werden^[3], einander bis auf etwa 2 \AA genähert sein. Trotzdem liegt (1) eindeutig als Diacetylen und nicht etwa als Tetraedran (2) vor, denn die intensivste Bande des Raman-Spektrums ist die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorption bei 2220 cm^{-1} ^[4]. Wegen der besonderen sterischen Verhältnisse halten wir aber eine thermische oder photochemische Valenzisomerisierung zum Tetraedran (2) nicht für ausgeschlossen. Eine intermediäre Bildung von (2) sollte wegen der Chiralität der Molekel mit einer Racemisierung und mit einer neuartigen Umlagerung des Kohlenstoffskeletts (1a) \rightleftharpoons (1b) verbunden sein. Versuche zur Klärung dieser Frage sind im Gange.



Eingegangen am 20. und 27. Februar 1968 [Z 718a]

[*] Prof. Dr. H. A. Staab und Dipl.-Chem. E. Wehinger
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] Über negativ verlaufene Versuche zur Darstellung von (1) auf einem anderen Wege haben wir kürzlich berichtet: H. A. Staab, H. Mack u. E. Wehinger, *Tetrahedron Letters*, im Druck.

[2] G. Wittig, G. Koenig u. K. Clauß, *Liebigs Ann. Chem.* 593, 127 (1955).

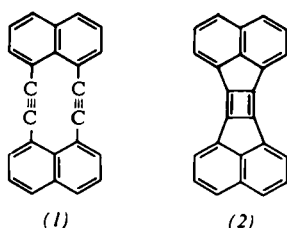
[3] Vgl. G. Briegleb in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1955, Band III/1, S. 545.

[4] Wir danken Herrn Dr. B. Schrader, Institut für Spektrochemie Dortmund, für die Aufnahme des Raman-Spektrums.

Versuche zur Darstellung von 7,8,15,16-Tetra-dehydrodinaphtho[1,8-ab; 1,8-fg]cyclodecen

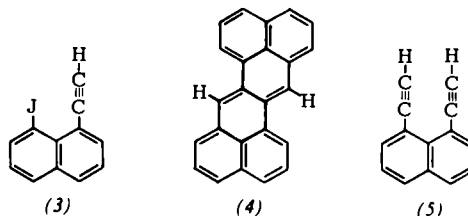
Von H. A. Staab, A. Nissen und J. Ipaktschi^[*]

Im Rahmen von Untersuchungen zur intramolekularen Wechselwirkung zwischen Dreifachbindungen^[1,2] interessierte uns das 7,8,15,16-Tetrahydrodinaphtho[1,8-ab; 1,8-fg]cyclodecen (1), bei dem die Dreifachbindungen noch

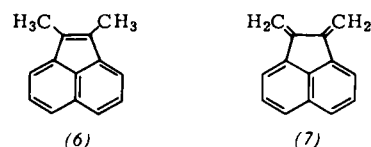


stärker als bei den 1,8-Diäthinylnaphthalinen^[1] in paralleler Anordnung fixiert sein sollten. Dadurch müßte die Überlappung der „in-plane“- π -Elektronen, die im Extrem unter Umhybridisierung der σ -Bindungen zu einem Cyclobutadien-System (2) führen würde, besonders begünstigt sein.

8-Jod-1-naphthoesäurechlorid^[3] wurde über 1-Acetyl-8-jodnaphthalin und 1-(1-Chlorvinyl)-8-jodnaphthalin zu 1-Äthynyl-8-jodnaphthalin (3), $\text{Fp} = 75-76^\circ\text{C}$, umgesetzt. Kupplung der Kupfer-Verbindung von (3) in Pyridin (8 Std., 115°C) ergab aber nicht (1), sondern mit etwa 50 % Ausbeute eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung, die als Zethren (4) identifiziert wurde^[4].



(4) scheint sich über das unter den Reaktionsbedingungen instabile (1) zu bilden, denn (4) ließ sich auch nachweisen, als die Synthese von (1) durch Kupplung der Dikupfer-Verbindung von 1,8-Diäthinylnaphthalin (5) mit 1,8-Dijodnaphthalin versucht wurde. (5), $\text{Fp} = 73^\circ\text{C}$, erhielten wir aus 1,8-Divinyl-naphthalin^[5] über das Tetrabromid ($\text{Fp} = 127$ bis 129°C) nach Dehydrobromierung mit Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran mit sehr guter Gesamtausbeute. Auch (5) zeigt Reaktionen, die auf einer besonderen intramolekularen Wechselwirkung der räumlich benachbarten Dreifachbindungen beruhen. So ergibt die Hydrierung mit Lindlar-Katalysator überwiegend (50 % Ausbeute) 1,2-Dimethylenacenaphthylen (6). Daß dabei 1,2-Dimethylenacenaphthen (7) als Zwischenstufe durchlaufen wird, konnte wahrscheinlich gemacht werden, als (7) bei der Hydrierung von (5) (Lindlar-Katalysator, Tetrahydrofuran) in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid als 1:1-Addukt ($\text{Fp} = 191$ bis 195°C , 30 % Ausbeute) abgefangen wurde^[6].



Eingegangen am 20. Februar 1968 [Z 718b]

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, cand. chem. A. Nissen und Dr. J. Ipaktschi
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] J. Ipaktschi u. H. A. Staab, *Tetrahedron Letters* 1967, 4403.

[2] H. A. Staab, H. Mack u. E. Wehinger, *Tetrahedron Letters*, im Druck; H. A. Staab u. E. Wehinger, *Angew. Chem.* 80, 240 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7 (1968), im Druck.

[3] H. Goldstein u. P. Franczy, *Helv. chim. Acta* 15, 1362 (1932).

[4] E. Clar, K. F. Lang u. H. Schulz-Kiesow, *Chem. Ber.* 88, 1520 (1955); wir danken Herrn Prof. Clar, Glasgow, für eine Vergleichsprobe von (4).

[5] J. K. Stille u. R. T. Foster, *J. org. Chemistry* 28, 2703 (1963).

[6] R. H. Mitchell u. F. Sondheimer, die in einer soeben erschienenen Mitteilung [*Tetrahedron* 24, 1397 (1968)] ebenfalls über die Synthese von (5) berichten, haben dagegen bei der Hydrierung von (5) mit Pt-Katalysator in Essigester 1,8-Diäthynyl-naphthalin und 1,8-Diäthyltetralin erhalten.